# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur les conditions qu'offrent les observations astronomiques à l'observatoire du Pic du Midi.* Note de MM. **B. Baillaud** et **H. Bourget**.

« M. le Ministre de l'Instruction publique ayant, au printemps 1901, demandé au directeur de l'observatoire de Toulouse d'étudier les conditions qu'offrent les observations astronomiques au Pic du Midi, l'Université de Toulouse mit à la disposition de l'observatoire un crédit suffisant pour l'installation d'une coupole de $4^m,50$ de diamètre et d'un instrument approprié. L'instrument fut organisé par le mécanicien de l'observatoire, M. Carrère. La coupole fut construite en quelques semaines par un serrurier de la ville, transportée au Pic à la fin d'août, installée par un temps exceptionnellement défavorable, sous la surveillance de M. Baillaud, que remplaça au Pic, le 4 octobre, M. Bourget. M. Bourget y passa, en 1901, le mois d'octobre entier, et, en 1902, le mois de juillet, après que M. Carrère eut remis toutes choses en état; M. Baillaud, retardé par un accident, le remplaça le 18 août et séjourna au Pic jusqu'au 10 septembre. Les constatations astronomiques faites dans ces deux campagnes pourront peut-être intéresser l'Académie.

» On sait que MM. Thollon et Trépied, envoyés en 1883 par l'amiral Mouchez, séjournèrent au Pic du 17 août au 22 septembre et signalèrent avec insistance, dans une Note insérée aux *Comptes rendus* le 15 octobre suivant, tout l'intérêt qu'offrirait la station pour l'Astronomie physique. Nous avons été conduits à porter nos efforts vers l'étude des conditions concernant l'astronomie de position et la photographie sidérale.

» L'instrument complexe organisé par M. Carrère comprend trois instruments montés sur un même pied muni d'une horlogerie, à savoir : une lunette Secrétan, de $108^{mm}$ d'ouverture et de $1^m,65$ de distance focale; un

télescope Foucault, de 330mm d'ouverture et de 2m de distance focale; une lunette photographique, donnée à l'observatoire de Toulouse par M. M. Henry, de 160mm d'ouverture et de 1m de distance focale. Par une circonstance inexplicable, le télescope Foucault ne put être réglé d'une manière complète et ce n'est qu'exceptionnellement qu'il put être utilisé.

» C'est en octobre, et après des chutes de neige, que M. Bourget a constaté les plus belles nuits; le Ciel était alors d'une transparence merveilleuse, et d'une profondeur de noir inconnue à des observateurs habitués au voisinage des villes. En juillet et août, le régime fut plus orageux et le temps plus incertain; toutefois, il nous est arrivé fréquemment d'avoir très beau temps dans la seconde partie de la nuit, la première partie étant mauvaise et le Ciel commençant à se couvrir au lever du Soleil. L'atmosphère est habituellement sèche, ce qui, d'après les résultats des campagnes à Arequipa de l'observatoire d'Harvard College, est la condition fondamentale d'une bonne station astronomique. Quand le temps est humide, il faut renoncer à tout travail; les dépôts de buée étant remplacés, au Pic, par des dépôts de glace sur les objectifs et sur les pièces métalliques de l'horlogerie.

» Notre conclusion est qu'au Pic il n'y a pas d'images médiocres. Ou elles sont excellentes, même par un temps médiocre, ou elles sont tellement mauvaises qu'on ne peut songer à travailler. Nous avons eu d'excellentes images par de fortes rafales de SW ou par de violents courants verticaux, si fréquents au Pic. Ces faits curieux sont à rapprocher des faits récemment mis en lumière par M. Langley, sur la bonne influence de l'agitation de l'air dans une lunette. Les qualités dominantes des images du Pic sont la fixité et l'intensité. Les mesures et la conduite d'un instrument photographique en sont grandement facilitées, et il est étonnant de voir comme une étoile part en ligne droite et sans la moindre oscillation dès que l'instrument est abandonné à lui-même.

» Voici les résultats des observations de quelques étoiles doubles, faites à l'équatorial Secrétan avec un grossissement de 100 fois (M. Bourget) :

» 1901, octobre, 15. Vent assez fort SW.
» ε Lyre (2″,4), composantes bien séparées.
» 2626 Cygne (1″,0), composantes non séparées.
» 2723 Dauphin (1″,2), composantes séparées au contact.

» 1901, octobre, 17. Rafales SW.
» ζ Hercule (1″), non séparée.
» 2596 Aigle (2″), séparée.

» On voit que l'instrument a donné, à très peu près, tout ce que son pouvoir séparateur peut donner.

» Nous avons eu également de très belles images de Jupiter, de Saturne, de Vénus et de la nébuleuse d'Orion. Ces images sont toujours, même très près de l'horizon, étonnamment fixes. Le 10 septembre 1902, à 3 heures du matin, la nébuleuse d'Orion apparaît, dans la lunette de 108, aussi étendue que sur les plus belles épreuves photographiques de Toulouse. Le 3 septembre, au télescope de 0,33, l'un de nous soupçonne Encelade, que voit nettement, sans être averti, M. Jacques Tannery, élève à l'École des Mines.

» M. Bourget a répété quelques expériences d'Exner sur la scintillation. On sait qu'Exner, dans une série de beaux Mémoires pas assez connus, partant des phénomènes observés par Arago au voisinage du foyer d'une lunette, a donné une explication qui semble avoir un caractère définitif des diverses particularités du phénomène de la scintillation. Il montre que l'effet de scintillation proprement dit (abstraction faite des changements de couleur qui n'ont eu lieu que pour les étoiles assez basses) est dû à ce que les ondes lumineuses ne restent pas rigoureusement planes dans leur propagation, et il a donné pour mesurer leur courbure le procédé suivant :

» On diaphragme l'objectif au rapport d'ouverture 0,01 environ. On se met au point sur une belle étoile. On enfonce l'oculaire jusqu'à ce qu'on obtienne une image à centre noir et l'on continue d'enfoncer jusqu'à ce que le centre, tout en devenant brillant par moments, soit plus souvent noir que brillant. On fait la lecture $l_1$ du tirage de l'oculaire. On continue à enfoncer jusqu'à ce que le centre soit nettement brillant, tout en étant de temps en temps noir. On fait la lecture $l_2$ du tirage de l'oculaire. La formule $A = \frac{2p^2}{\alpha}$, où $\alpha = l_1 - l_2$ et $p$ désigne la distance focale, donne le rayon de courbure des ondes.

» Voici quelques expériences, faites à la lunette Secrétan :

» 1902, juillet, 22. Vent fort du S. W.

» Altair $17^h$;

$l_1 = 44,2$; $l_1 = 43,8$; $l_2 = 43,2$; $l_2 = 42,8$; $A = 5445^m$.

» Acturus $18^h 40^m$;

$l_1 = 42,4$; $l_1 = 42,5$; $l_2 = 41,8$; $l_2 = 41,0$; $A = 10890^m$.

» 1902, juillet, 25. Rafales très fortes du S. W.

» Altair $17^h 20^m$;

$l_1 = 42^h,0$; $l_2 = 41,5$; $l_1 = 41,2$; $l_2 = 40,5$; $A = 6050^m$.

» Cassiopée, dans le lit du vent;

$$l_1 = 41,2; \qquad l_2 = 40,2; \qquad A = 5445^m.$$

» Grande Ourse, à 90° du lit du vent;

$$l_1 = 41,7; \qquad l_2 - 40,2; \qquad A = 3630.$$

» Exner avait trouvé, à Vienne, des nombres variant entre $1817^m$ et $19380^m$.

» On voit que les courbures des ondes au Pic ne sont pas exagérées, même par de grands vents, et les deux dernières mesures montrent qu'elles semblent plus faibles dans le lit du vent qu'à 90° du vent, ce qui est à rapprocher encore des faits signalés par Langley.

» Enfin M. Bourget a obtenu, sur plaques $16^{cm} \times 16^{cm}$ Lumière, les clichés suivants :

» 1901. Octobre 11, région d'Altair; 12, Pléiades; 13, Amas de Cassiopée; 14, Nébuleuse d'Orion; 23, Nova Persei; 24, Nova Persei.

» Sur toutes ces plaques, il faut noter l'intensité et l'extension des images d'étoiles, dues sans doute à une bien moins grande absorption au Pic des rayons ultra-violets pour lesquels les objectifs ne sont pas corrigés; en particulier, le halo trouvé par MM. Antoniadi et Flammarion autour de la Nova de Persée, se voit très nettement.

» De toutes ces constatations nous concluons, sans hésiter, que l'observatoire du Pic du Midi nous paraît être une excellente station, au point de vue astronomique, et qu'il est très désirable d'y voir installé dans de bonnes conditions un instrument de premier ordre. C'est assurément en hiver que l'on doit attendre les plus belles images.

» Nous avons à cœur, en terminant cette Note, d'adresser à M. Marchand, Directeur de l'observatoire du Pic du Midi, tous nos remercîments pour l'empressement avec lequel il a mis à notre disposition toutes les ressources dont il dispose; pour le concours si bienveillant et si efficace qu'il nous a prêté lui-même, en nous donnant pour la coupole les indications les plus précieuses, veillant constamment à tout et faisant exécuter en quelques semaines des travaux qui, ailleurs, auraient duré plusieurs mois. Nous tenons à remercier aussi les observateurs du Pic, MM. Ginet et Latreille et leurs aides, dont l'expérience et le dévouement ont rendu notre tâche agréable et facile. »

PHYSIQUE. — *Sur l'existence de radiations solaires capables de traverser les métaux, le bois, etc.* Note de M. R. Blondlot.

« J'ai reconnu récemment que la plupart des sources artificielles de lumière et de chaleur émettent des radiations capables de traverser les métaux et un grand nombre de corps opaques pour les radiations spectrales connues jusqu'ici (¹). Il importait de rechercher si des radiations analogues aux précédentes (que, pour abréger, j'appelle *rayons n*) sont également émises par le Soleil.

» Comme je l'ai indiqué, les rayons *n* agissent sur les substances phosphorescentes en avivant la phosphorescence préexistante, action analogue à celle des rayons rouges et infra-rouges découverte par Edmond Becquerel. J'ai utilisé ce phénomène pour rechercher si le Soleil nous envoie des rayons *n*.

» Une chambre complètement close et obscure a une fenêtre exposée au Soleil; cette fenêtre est fermée par des panneaux intérieurs pleins, en bois de chêne, ayant $15^{mm}$ d'épaisseur. Derrière l'un de ces panneaux, à une distance quelconque, $1^{m}$ par exemple, on place un tube de verre mince contenant une substance phosphorescente, du sulfure de calcium par exemple, préalablement faiblement insolée. Si maintenant, sur le trajet des rayons du Soleil qui sont supposés atteindre le tube à travers le bois, on interpose une lame de plomb ou même simplement la main, même à une grande distance du tube, on voit l'éclat de la phosphorescence diminuer; si l'on enlève l'obstacle, l'éclat reparaît. L'extrême simplicité de cette expérience engagera, je l'espère, beaucoup de personnes à la répéter. La seule précaution à prendre est d'opérer avec une phosphorescence préalable peu intense; il est avantageux de disposer à demeure une feuille de papier noir, de façon que l'interposition de l'écran ne change pas le fond sur lequel on voit le tube. Les variations d'éclat sont surtout faciles à saisir vers les contours de la tache lumineuse formée par le corps phosphorescent sur le fond sombre : quand on intercepte les rayons *n*, ces contours perdent leur netteté; quand on enlève l'écran, ils la reprennent. Toutefois ces variations d'éclat ne semblent pas instantanées. L'interposition entre le volet et le tube de plusieurs plaques d'aluminium, de carton, d'un madrier de chêne de $3^{cm}$ d'épaisseur n'empêche pas le phénomène;

---

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1227, 25 mai 1903.

toute possibilité d'une action de la chaleur rayonnante proprement dite est, par conséquent, exclue. Une mince couche d'eau arrête entièrement les rayons; de légers nuages passant sur le Soleil diminuent considérablement leur action.

» Les rayons *n* émis par le Soleil peuvent être concentrés par une lentille de quartz : à l'aide de la substance phosphorescente on constate l'existence de plusieurs foyers; je n'ai pas encore déterminé leurs positions avec assez de précision pour en parler ici. Les rayons *n* du Soleil subissent la réflexion régulière par une lame de verre polie, et sont diffusés par une lame dépolie.

» De même que les rayons *n* émis par un tube de Crookes, par une flamme, ou par un corps incandescent, ceux qui proviennent du Soleil agissent sur une petite étincelle et sur une petite flamme en augmentant leur éclat. Ces phénomènes sont aisément observables, surtout si l'on fait usage d'un verre dépoli interposé, comme je l'ai indiqué dans une note précédente. L'emploi de la petite flamme est de beaucoup le procédé le plus commode et le plus précis pour déterminer la position des foyers : il est plus difficile d'opérer avec la petite étincelle, parce qu'elle est rarement bien régulière.

» Je me fais un devoir de reproduire ici textuellement un passage d'une lettre que M. Gustave Le Bon m'a fait l'honneur de m'écrire.

» M. Gustave Le Bon avait indiqué, il y a déjà 7 ans, que les flammes émettent, en dehors des émanations radioactives constatées par lui ensuite, des radiations de grandes longueurs d'onde capables de traverser les métaux et auxquelles il avait donné le nom de lumière noire; mais, tout en leur assignant une place entre la lumière et l'électricité, il n'avait pas mesuré exactement leur longueur d'onde, et le moyen qu'il employait pour révéler leur présence était fort incertain.

» Ce moyen était la photographie; je n'ai pu moi-même obtenir aucun effet photographique des rayons que j'ai étudiés ([1]). »

## CORRESPONDANCE.

M. le **Maire de Marnes** (Seine-et-Oise) prie l'Académie de bien vouloir se faire représenter à l'inauguration du monument Pasteur, qui aura lieu, à Marnes-la-Coquette, le 12 juillet prochain.

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 11 mai 1903, p. 1121.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** prie l'Académie de lui adresser une liste de deux candidats pour la chaire de Zoologie (Annélides, Mollusques, Zoophytes) actuellement vacante au Muséum d'Histoire naturelle.

(Renvoi à la Section de Zoologie.)

M. **H.-A. Lorentz**, élu Correspondant, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les « Tables de mortalité, 1900, des rentiers assurés en cas de vie, établies par le Comité des trois Compagnies d'assurances à primes fixes sur la vie (Compagnie d'Assurances générales, Union, Nationale). »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de la transformation dans les séries de Taylor.* Note de M. **L. Desaint**, présentée par M. Poincaré.

« Le théorème de M. Hadamard a, le premier, permis de résoudre dans un cas particulier mais d'une grande importance un problème posant directement la question que nous avons en vue. Voici l'énoncé de ce problème :

» *Étant données p fonctions uniformes :*

$$F_1(z),$$
$$F_2(z),$$
$$F_3(z),$$
$$\ldots\ldots,$$
$$F_p(z),$$

*connues seulement par une représentation donnee, dans une aire limitée* A, *déterminer une fonction*

$$f(z)$$

*dont les points singuliers s'obtiennent en faisant une opération donnée à l'avance :*

$$\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$$

*sur les points singuliers respectifs* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ (*inconnus en général*) *des p fonctions* $F_1, F_2, \ldots, F_p$.

» Voici la solution de ce problème dans le cas où le mode de représentation qui définit les fonctions données est une série de Taylor ou s'y ramène. Quand il s'agit d'une série de Maclaurin, voici la forme de la solution :

» *Étant données p fonctions uniformes*

$$F_1(z) = \Sigma a(n) z^n, \qquad |z| \leqq \rho_1,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots,$$
$$F_p(z) = \Sigma l(n) z^n, \qquad |z| \leqq \rho_p,$$

*connues uniquement par ces développements, soit*

$$\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$$

*une fonction de p variables, assujettie à la condition d'être holomorphe et non nulle quand*

$$|\alpha| \geqq \rho_1, \qquad |\beta| \geqq \rho_2, \qquad \ldots, \qquad |\lambda| \geqq \rho_p.$$

» *Désignons par*

$$A(n)$$

*le coefficient obtenu en remplaçant les puissances de* $\frac{1}{\alpha}, \frac{1}{\beta}, \frac{1}{\lambda}$ *dans le développement de Maclaurin de la fonction*

$$\varphi^{-n}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$$

*par les coefficients* $a, b, c, \ldots, l$ *respectifs affectés d'indices égaux aux exposants* (*ou à ceux-ci augmentés d'entiers positifs et constants*).

» *La fonction* $f(z)$, *définie par la série*

$$f(z) = \Sigma A(n) z^n,$$

*n'a d'autres points singuliers que les points définis par*

$$\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda),$$

*où* $\alpha$ *est un point singulier quelconque de* $F_1(z), \ldots, \lambda$ *un point singulier de* $F_p(z)$.

» Le cas de M. Hadamard se présente comme un des corollaires de ce théorème. Les points à l'infini n'échapperont pas comme points singuliers à ce théorème, $\varphi$ étant holomorphe à l'infini; dans la démonstration

seule le contour d'intégration devra se trouver précisé : en faisant une transformation par rayons vecteurs réciproques, on est ramené au cas de points singuliers essentiels à distance finie; aussi l'on pourra, dans des directions choisies, atteindre l'infini, à moins que la fonction n'y ait un pôle, auquel cas ce point sera entouré d'un cercle de rayon très grand.

» *Étant données p fonctions uniformes*

$$F_1(z) = \Sigma\, a(n)\frac{1}{z^{n+1}}, \qquad |z| \geqq \rho_1,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \qquad \ldots\ldots,$$
$$F_p(z) = \Sigma\, l(n)\frac{1}{z^{n+1}}, \qquad |z| \geqq \rho_p,$$

*connues uniquement par ces développements, soit*

$$\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$$

*une fonction holomorphe au voisinage de l'origine* ($\alpha = 0, \ldots, \lambda = 0$), *sous les conditions*

$$|\alpha| \leqq \rho_1, \qquad |\lambda| \leqq \rho_p.$$

» *Désignons par*

$$A(n)$$

*la quantité obtenue en remplaçant dans le développement de Maclaurin de*

$$\varphi^n(\alpha, \beta, \ldots, \lambda)$$

*les puissances de* ($\alpha, \beta, \ldots, \lambda$) *par les coefficients* $a, b, \ldots, l$ *correspondants affectés d'indices égaux aux exposants* (*ou à ceux-ci augmentés d'entiers positifs et constants*).

» *La fonction* $f(z)$ *définie par la série*

$$f(z) = \Sigma\, A(n)\frac{1}{z^{n+1}}$$

*n'a d'autres points singuliers que les points*

$$\varphi(\alpha, \beta, \ldots, \lambda),$$

$\alpha$ *étant un point singulier quelconque de* $F_1(z), \ldots, \lambda$ *un point singulier de* $F_p(z)$.

» Des applications nombreuses de ces théorèmes peuvent être faites aux points singuliers des séries de Taylor. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les intégrales des équations linéaires aux dérivées partielles*. Note de M. **J. Le Roux**, présentée par M. E. Picard.

« Dans une Note insérée aux *Comptes rendus* du 1er juin, M. Picard a rappelé quelques résultats intéressants relatifs aux singularités accidentelles des intégrales des équations linéaires du second ordre du type elliptique.

» Ces propriétés sont susceptibles de généralisation pour les intégrales analytiques des équations linéaires les plus générales à deux variables indépendantes.

» Toute intégrale analytique qui admet un point singulier accidentel $x_0$, $y_0$ de situation générale admet comme ligne singulière l'une au moins des caractéristiques passant en ce point.

» Dans le cas des intégrales réelles d'équations à coefficients réels, à toute caractéristique singulière imaginaire correspond évidemment la caractéristique imaginaire conjuguée, qui présente une singularité semblable.

» Supposons que l'équation des caractéristiques admette la racine *simple* $\frac{dy}{dx} = \infty$, et soit $x = x_0$ une caractéristique singulière accidentelle d'une intégrale $z$.

» L'allure de cette fonction dans le voisinage de la singularité est la même que celle d'une intégrale définie de la forme

$$\int^{x} f(\alpha)\, u(x, y, \alpha)\, d\alpha,$$

la fonction $u(x, y, \alpha)$ étant holomorphe dans la région considérée et développable en série suivant les puissances de $x - \alpha$ :

$$u(x, y, \alpha) = u_0(x, y) + \frac{x-\alpha}{1} u_1(x, y) + \frac{(x-\alpha)^2}{1.2} u_2(x, y) + \ldots,$$

tandis que la fonction $f(\alpha)$ admet le point singulier

$$\alpha = x_0.$$

» Supposons que ce point soit un pôle d'ordre $n + 1$ de $f(\alpha)$; l'inté-

grale $z$ sera alors de la forme

$$\frac{G_{-n}(x,y)}{(x-x_0)^n}+\frac{G_{-n+1}(x,y)}{(x-x_0)^{n-1}}+\ldots+\frac{G_{-1}(x,y)}{x-x_0}+G_0\log(x-x_0)+G_1(x,y),$$

les fonctions G étant holomorphes.

» Pour $n=0$ et $n=1$, on a la singularité considérée par M. Picard.

» Peut-on disposer de $f(\alpha)$ et de l'ordre $(n+1)$ du pôle de telle façon que le logarithme disparaisse?

» En général cela est impossible. La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe des intégrales à caractéristiques polaires accidentelles, c'est que l'équation considérée possède une famille d'intégrales de la *première classe*, s'exprimant à l'aide d'une fonction arbitraire $F(x)$ et des dérivées de cette fonction en nombre fini. Si l'équation est du second ordre, elle est intégrable par la méthode de Laplace.

» Il existe des propriétés semblables pour les caractéristiques multiples, pourvu que les *cycles* correspondants se décomposent en cycles de la première classe. Mais, pour les cycles simples de classe supérieure, la forme des singularités change. Au lieu d'intégrales dépendant d'une fonction arbitraire $f(\alpha)$ d'un seul paramètre, on a à considérer en effet des fonctions de deux paramètres, $\varphi(\alpha,\beta)$, assujetties à vérifier une équation linéaire dont l'ordre est égal à la classe du cycle.

» Pour les cycles de la seconde classe, par exemple, cette équation linéaire est réductible à la forme canonique

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\beta^2}-P(\alpha,\beta)\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}=0. \text{ »}$$

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la formule barométrique de Laplace.* Note de M. L. Maillard, présentée par M. Appell.

« La formule de Halley

$$\text{(I)} \qquad Z=C\log\frac{h_1}{h_2} \qquad (\text{où } C=18,4)$$

donne en kilomètres la différence d'altitude de deux lieux, connaissant les hauteurs barométriques $h_1$ et $h_2$. Dans la formule de Laplace,

$$\text{(II)} \qquad Z=18,336(1+\alpha\tau)\log\frac{h_1}{h_2} \qquad (\text{où } \alpha=0,004),$$

$\tau$ est la moyenne des températures $\tau_1$ et $\tau_2$ des stations [1]. Résolues par

[1] Les autres facteurs correctifs de la formule complète ne sont pas discutés ici.

rapport à $\log h_2$, ces formules permettent de calculer la pression barométrique à la station supérieure, connaissant $h_1$, Z, $\tau_1$ et $\tau_2$. Or, en faisant $h_1 = 760^{mm}$, $\tau_1 = 0^\circ$, et donnant à $\tau_2$ les valeurs des températures fournies par les ascensions des ballons-sondes, on trouve que pour $Z > 5^{km}$, le facteur $1 + \alpha\tau$ modifie le terme principal de (II) tellement que cette formule ne peut plus être appliquée avec sécurité. A cause de ce facteur, les valeurs des pressions sont beaucoup trop faibles, en regard de la hauteur de l'atmosphère; les valeurs tirées de (I) paraissent elles-mêmes insuffisantes [1].

» D'autres faits tendent à montrer que la formule (II) est moins exacte que (I), à mesure que la température s'abaisse. Ainsi, en analysant les résultats de l'ascension d'un ballon-sonde lancé à Trappes, on constate, entre les altitudes calculées et les altitudes obtenues par visées directes, des différences qui, jusqu'à $8^{km}$, conservent un caractère accidentel [2], pour progresser systématiquement ensuite et atteindre $1128^m$ sur $13500^m$. Soient Z les altitudes observées, $Z_1$, $Z_2$, $Z_3$ les altitudes calculées par (I), (II) et par

$$\text{(III)}\quad Z = 18{,}588 \log \frac{h_1}{h_2}; \qquad \Delta_1 = Z - Z_1, \qquad \Delta_2 = Z - Z_2, \qquad \Delta_3 = Z - Z_3.$$

On trouve

| | | |
|---|---|---|
| $\Delta_1$ : | somme des écarts $8447^m$; | moyenne des écarts $402^m,2$; |
| $\Delta_2$ : | » $1660^m$; | » $79^m$; |
| $\Delta_3$ : | » $9^m$; | » $0^m,4$. |

» Si l'on compare seulement les valeurs correspondant à $Z > 8^{km},5$, on a, pour

| | | |
|---|---|---|
| $\Delta_1$ : | somme des écarts $7678^m$; | moyenne des écarts $853^m$; |
| $\Delta_2$ : | » $1052^m$; | » $117^m$; |
| $\Delta_3$ : | » $31^m$; | » $3^m,4$. |

(III) donne incontestablement les meilleures estimations.

» On sait que MM. Berthelot, Paulsen, Sykera ont signalé la remarquable coïncidence des lignes dans les spectres de l'aurore boréale et du crypton. M. Ramsay a établi que la ligne verte du crypton reste visible sous une

(1) Lors de l'expédition danoise en Islande (1899-1900), M. Paulsen a calculé que les aurores boréales, fréquentes entre $100^{km}$ et $200^{km}$, atteignent parfois $400^{km}$.

(2) Dans ces régions, on a noté un vent inférieur de $5^m$ par seconde. (Voir le *Bulletin* n° 1 *de la Commission aéronautique internationale.*)

pression $h_2 = 0^{mm},00035$. Les formules donnent

(I) $$Z = 135^{km};$$

(II) $$Z = 107, \quad 94, \quad 67^{km},$$

suivant que $\tau_2 = -100°$, $-150°$, $-250°$. La première de ces valeurs est déjà trop faible; toutefois, elle correspond « assez bien » aux observations. Pour obtenir $Z = 200^{km}$, il faudrait prendre $C = 27,3$.

» Il serait fort utile que l'ingénieuse méthode de M. Ramsay fût étendue à d'autres gaz de l'atmosphère; cette étude fournirait des indications importantes sur les pressions à de grandes hauteurs, et permettrait de contrôler les formules barométriques.

» Dans l'exposé de Laplace ([1]), le facteur $1 + \alpha\tau$ est introduit par un procédé empirique. $\tau$ n'est pas considéré comme fonction de Z, mais comme une constante, égalée à $\frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$. La formule est basée sur l'hypothèse d'un équilibre statique de l'atmosphère; or, l'équation d'équilibre

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mathrm{K} g \mathrm{R}^2}{1 + \alpha\tau} \cdot \frac{dz}{(\mathrm{R} + z)^2}$$

exige que pour $z = a$ on ait, *quel que soit* $\tau$, une pression constante. Laplace suppose expressément que « les intégrales ne s'étendent qu'à un intervalle peu considérable relativement à la hauteur entière de l'atmosphère »; cette réserve faite, il considère *un volume d'air invariable* à zéro de température, et il admet que *chaque degré d'accroissement dans sa température accroît également sa force élastique ou sa pression*. Mais, si la masse de l'atmosphère est invariable (à très peu près), en est-il de même de son volume? Puis, la théorie qui convient au régime des gazs parfaits *en vases clos*, a-t-on le droit de l'appliquer sans autre à l'atmosphère entière? Si oui, la hauteur barométrique varierait systématiquement dans le même sens que les températures locales, ce qui est contraire aux observations météorologiques ([2]).

---

([1]) *Mécanique céleste*, 2e Partie, Livre X, Chap. IV.

([2]) L'air chaud, moins dense que l'air froid, exerce des pressions faibles; en Europe, les basses pressions correspondent le plus souvent aux courants S.W., les hautes pressions aux courants N.E.; en Australie, les vents chauds et secs diminuent la pression; à l'embouchure de la Plata, les vents froids et pluvieux l'augmentent. Les maxima diurnes se placent entre $9^h$ et $10^h$, matin et soir; les minima, vers $4^h$, matin et soir; quant à la période annuelle, elle présente en hiver un minimum sur les océans, relativement chauds, un maximum sur les continents, relativement froids.

» En résumé, la formule (I) donnera des valeurs suffisamment exactes, à la condition que $h_1$ et $h_2$ représentent des moyennes de pressions normales pour les deux lieux considérés. Certains indices donnent à penser que, dans la haute atmosphère, les pressions sont sensiblement *plus fortes* que si la température était uniforme. Pour fixer ce point important, il serait bien à désirer que, lors des ascensions de ballons-sondes, les mesures barométriques fussent autant que possible accompagnées de mesures trigonométriques. La comparaison permettra de calculer, dans chaque cas particulier, la valeur de C; si C doit être considéré comme un paramètre variable avec $\tau$, la formule deviendra

$$Z = c(1 - \beta\tau)\log\frac{h_1}{h_2},$$

$c$ et $\beta$ étant deux constantes à déterminer par des séries d'observations. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la période diurne des aurores boréales.* Note de M. CHARLES NORDMANN, présentée par M. H. Poincaré.

« J'ai montré antérieurement comment la considération d'un rayonnement hertzien du Soleil permet d'expliquer la production des aurores boréales, leur période annuelle et leur période undécennale ([1]).

» Je me propose d'établir aujourd'hui que les particularités de la période diurne découlent, semble-t-il, immédiatement aussi de cette conception.

» L'expérience a montré depuis longtemps que l'on observe en moyenne le plus grand nombre des aurores boréales pendant les premières heures de la nuit, et cela sous toutes les latitudes, et que leur nombre, aussi bien que leur éclat, diminuent rapidement à mesure qu'on s'avance dans la nuit et jusqu'au matin.

» 1° Si les rayons hertziens du Soleil avaient une propagation rigoureusement rectiligne, on ne conçoit pas comment ils pourraient produire dans l'atmosphère des aurores boréales au-dessus des régions pour lesquelles le Soleil est couché depuis longtemps. Mais la théorie montre que l'influence de la diffraction qui croît à mesure que la longueur d'onde augmente, permet aux ondes hertziennes de contourner des obstacles relativement énormes, comme la convexité du globe terrestre; *en fait*, dans

([1]) *Comptes rendus*, 1er avril 1902. — *Revue générale des Sciences*, avril 1902.

les expériences de Marconi, on a envoyé des ondes hertziennes sensibles entre des points (Terre-Neuve et Cornouailles) qui, sur un grand cercle terrestre passant par eux, sont à une distance d'environ 30°.

» C'est-à-dire que, à l'équinoxe, il s'ensuit que ces ondes solaires à minuit (et *a fortiori* à toute autre heure) ont dans les hautes couches de l'atmosphère (qui se comportent vis-à-vis d'elles comme des conducteurs, et le long desquelles elles se propagent) une intensité qui serait sensible à nos appareils, et cela dans toutes les régions situées à moins de 30° du pôle, c'est-à-dire dans celles précisément où l'on observe ordinairement les aurores boréales.

» Il en résulterait que la période diurne apparente des aurores boréales devrait être caractérisée par un minimum au milieu de la nuit et par deux maxima l'un au commencement l'autre à la fin de la nuit, si la production des aurores boréales en un point de l'atmosphère, à un moment donné, était proportionnelle uniquement à l'intensité des ondes hertziennes solaires qui y pénètrent.

» Nous allons voir qu'il n'en est rien et que la production nocturne des aurores dépend d'un autre facteur non moins important.

» 2° Depuis longtemps on a remarqué que l'illumination d'un tube à gaz raréfié par une excitation électrique donnée est d'autant plus vive qu'il a été soustrait depuis moins longtemps à une décharge antérieure. Les recherches récentes sur l'*ionisation* ont permis d'expliquer ce fait d'une manière précise; elles ont établi notamment : 1° que la luminescence produite dans un gaz raréfié est, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus vive que le nombre des *ions* qui y préexistaient est plus grand; 2° que les *ions* produits dans un gaz disparaissent peu à peu d'une part par la *recombinaison* progressive des *ions* de signes contraires, d'autre part par la *diffusion* des ions vers les parois du tube et les électrodes.

» Dans le cas de tubes de petites dimensions et où le gaz est très raréfié, le calcul et l'expérience ont montré (¹) que la diminution du nombre des ions par *recombinaison* est petite par rapport à la perte par *diffusion* et que celle-ci suffit à faire disparaître le plus grand nombre des ions au bout d'un temps très court.

» Mais il n'en est plus de même dans le cas d'un gaz occupant un espace très grand, ce qui est le cas de l'atmosphère supérieure; la diminution du nombre des ions due à la *diffusion* est alors sensiblement nulle et ce nombre

---

(¹) LANGEVIN, Thèse.

ne diminue que par la *recombinaison*. Or l'expérience a montré que les rayons violets et ultra-violets sont des agents d'ionisation intense ; l'atmosphère supérieure doit donc être ionisée intensément par le rayonnement solaire pendant le jour ; l'expérience a montré également que le nombre des ions produits par les ionisations les plus intenses ne dépasse guère $10^6$ par centimètre cube.

» L'expérience et la théorie des ions ont établi que le nombre des ions présents par unité de volume de gaz, $n$, est lié au temps $t$ et à un *coefficient de recombinaison* $\alpha$ par la formule

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2.$$

» Les mesures ont indiqué que

$$\alpha = 3400 \times 7.10^{-10} \times p \quad \text{C.G.S. électrostatiques,}$$

$p$ étant la pression en atmosphères.

» On peut en conclure qu'au bout de 1 heure le nombre des ions est encore égal à $\frac{1}{8}$ de sa valeur *maxima*, au bout de 2 heures à une quantité deux fois moindre, et ainsi de suite à mesure qu'on s'avance dans la nuit jusqu'au matin. En supposant la nuit égale à 12 heures le nombre des ions présents en un point de l'atmosphère est donc plus de dix fois plus grand 1 heure après le coucher du Soleil que 1 heure avant son lever. Or, l'expérience a montré que l'excitabilité des gaz par les ondes hertziennes est d'autant plus grande qu'ils sont plus fortement ionisés.

» *La période diurne de la fréquence des aurores boréales doit donc être caractérisée par un maximum dans les premières heures de la soirée, et ensuite par une diminution de l'intensité et du nombre des aurores à mesure qu'on avance dans la nuit et jusqu'au matin.*

» C'est en effet ce que l'observation a établi.

» Comme d'autre part la clarté du ciel empêche de voir les aurores avant la fin du crépuscule et que la durée de celui-ci augmente à mesure qu'on avance vers le pôle, il s'ensuit qu'*à mesure qu'on s'approche du pôle le maximum apparent de la période diurne doit avoir lieu plus tard dans la soirée*. C'est précisément ce qu'on a constaté : dans l'Europe centrale (50° lat. N.) le maximum diurne s'observe vers $9^h$ du soir ; plus au nord, à Christiania et Upsal (60° lat. N.) entre $9^h30^m$ et $10^h$ et à Bossekop (70° lat. N.) vers $10^h30^m$ (1). On a observé la même chose en Amérique. »

(1) ANGOT, *Les aurores polaires*, passim.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une généralisation d'un théorème de M. Boucherot.* Note de M. R. SWYNGEDAUW.

« M. Boucherot a énoncé le théorème suivant (¹) applicable aux courants sinusoïdaux : *Dans un réseau de circuits à courants alternatifs ne comportant ni commutateurs tournants, ni collecteurs, ni résistances variables pendant la période, la somme des puissances magnétisantes est nulle comme la somme des puissances réelles.*

» Ce théorème peut se généraliser et s'appliquer à des courants *symétriques* quelconques. J'appelle ainsi des courants périodiques dont les courbes de l'intensité et de la tension en fonction du temps sont formées de boucles positives et négatives identiques et symétriques par rapport à l'ordonnée maximum. Ce théorème devient le suivant :

» *Dans un réseau que l'on peut scinder en plusieurs tronçons sans induction mutuelle l'un sur l'autre parcourus par des courants symétriques et aux bornes desquels s'exerce une tension symétrique, la somme des puissances réelles dégagées est nulle comme la somme des puissances magnétisantes.*

» On peut d'abord étendre la définition de courant watté et déwatté donnée en courant sinusoïdal à des courants alternatifs quelconques.

» Étant donné un courant alternatif, on peut imaginer qu'il est la superposition de deux courants partiels, l'un appelé *courant watté*, toujours proportionnel au voltage, absorbant ou dégageant par période une énergie égale à celle du courant proposé, l'autre le *courant déwatté* ou *magnétisant*, égal à chaque instant à la différence du courant total et du courant watté et qui absorbera ou dégagera par période une énergie totale nulle.

» La puissance réelle de MM. Blondel et Boucherot est la *puissance électrique moyenne*.

» Pour un courant sinusoïdal de voltage efficace $V_e$, d'intensité efficace $I_e$ et de décalage $\varphi$, cette puissance est représentée par

$$P_r = V_e I_e \cos\varphi$$

ou, si $i_e$ désigne l'intensité efficace wattée, par

$$P_r = V_e i_e.$$

(¹) *Congrès d'Électricité*, 1900, p. 423.

» La puissance magnétisante de ce courant, d'après M. Boucherot, identique à la puissance virtuelle de M. Blondel, est représentée par la formule

$$P_m = V_e I_e \sin\varphi.$$

» Cette expression représente, en réalité, l'énergie électrique dépensée ou récupérée dans l'aimantation ou la désaimantation par le courant déwatté quand la tension passe de zéro à son maximum le plus voisin ou inversement, c'est-à-dire l'énergie potentielle maximum du circuit.

» Nous admettrons que cette dernière définition est générale.

» La démonstration du théorème est facile :

» Soient, pour un tronçon quelconque du réseau, I, $i$, $j$, V les courants total, watté, déwatté et la tension à un instant quelconque de la période T et soit $k$ une constante.

» On a par définition

$$\text{(1)} \qquad I = i + j,$$

$$\text{(2)} \qquad i = kV,$$

$$\text{(3)} \qquad \int_0^T VI\,dt = \int_0^T Vi\,dt;$$

on en déduit pour la *puissance réelle* $P_r$ disponible dans ce tronçon

$$\text{(4)} \qquad P_r = \frac{1}{T}\int_0^T VI\,dt = V_e i_e = kV_e^2,$$

$V_e$ étant la tension efficace aux bornes du tronçon considéré et $i_e$ l'intensité efficace wattée.

» L'application du principe de la conservation de l'énergie au réseau tout entier (générateurs compris) donne à chaque instant

$$\text{(5)} \qquad \Sigma VI = 0,$$

le signe $\Sigma$ indiquant que l'on étend la sommation à tous les tronçons du réseau.

» On a de même

$$\sum \frac{1}{T}\int_0^T VI\,dt = \sum V_e i_e = 0.$$

» *La somme des puissances réelles ou moyennes est nulle.*

» 2° Si l'on compte les temps à partir du zéro de la tension, la puissance magnétisante pour un tronçon est représentée par

$$P_m = \int_0^{\frac{T}{4}} Vj\,dt,$$

la somme des puissances magnétisantes pour le réseau tout entier est $\Sigma P_m$.

» L'énergie dépensée par le courant watté pendant le même quart de période est

$$W_w = \sum \int_0^{\frac{T}{4}} Vi\,dt.$$

» L'énergie dépensée par le courant total pendant ce même temps est

$$W_T = \sum \int_0^{\frac{T}{4}} VI\,dt.$$

» Le principe de la conservation de l'énergie nous donne $W_T = W_w + \Sigma P_m$.

» Or, d'après (5), $W_T = 0$; d'autre part, le courant watté et le voltage étant symétriques,

$$\int_0^{\frac{T}{4}} Vi\,dt = \frac{1}{4}\int_0^{T} Vi\,dt;$$

par conséquent,

$$W_w = \frac{T}{4}\sum P_r;$$

la somme des puissances réelles étant nulle

$$W_w = 0,$$

il en résulte $\Sigma P_m = 0$.

» *La somme des puissances magnétisantes est nulle dans le réseau.* »

PHYSIQUE. — *La longueur d'onde des rayons N determinée par la diffraction.* Note de M. G. Sagnac, présentée par M. Lippmann.

« Il s'agira uniquement, dans cette Note, des rayons N découverts par M. Blondlot dans les radiations émises par un corps incandescent (bec Auer, lame métallique), transmis et réfractés par une lentille de quartz, transmis aussi par l'air et enregistrés par une petite étincelle. Ces rayons sont entièrement nouveaux, puisque leur indice de réfraction dans le quartz approche de 3 et que, d'autre part, ils traversent une feuille d'aluminium antérieure à la lentille de quartz.

» Je vais montrer que des phénomènes de diffraction par l'ouverture de la lentille se sont produits dans ces expériences de M. Blondlot, et suffisent à déterminer la longueur d'ordre de ces rayons N.

» 1. *Les quatre groupes de rayons* N *de M. Blondlot.* — M. Blondlot trouve qu'une lentille biconvexe de quartz réfracte les rayons N, de manière à donner d'une fente $F_0$ une image réelle F dont la position satisfait,

dans tous les cas, à la loi des foyers conjugués

$$\frac{1}{R_0}+\frac{1}{R}=(N-1)k=\frac{1}{\varphi},$$

et il en déduit, d'une manière très sûre, la valeur de l'indice de réfraction du quartz pour les rayons N étudiés : $N=2,942$ (p. 1120 de ce Volume).

» En poursuivant ces expériences, il a constaté l'existence de trois autres images $F_1$, $F_2$, $F_3$ situées aussi sur l'axe de la lentille et qui accompagnent toujours l'image principale F (p. 1122 et 1228). Il admet que ces trois images sont dues à la réfraction de trois autres groupes de rayons N dont les indices de réfraction seraient, dans cette manière de voir :

$$n_1=2,62; \qquad n_2=2,436; \qquad n_3=2,29.$$

» Il est évident, d'après cela, que si $r$ est la distance du centre O de la lentille à l'une quelconque des trois images supplémentaires $F_1$, $F_2$, $F_3$ les trois indices $n_1$, $n_2$, $n_3$ doivent satisfaire à la relation des foyers conjugués, admise par hypothèse :

$$\frac{1}{R_0}+\frac{1}{r}=(n-1)k$$

et, par suite, à la relation

$$\frac{1}{R}-\frac{1}{r}=(N-n)k. \tag{1}$$

» 2. *Les trois radiations* N *supplémentaires n'ont pas d'existence réelle* dans ma manière de voir. — La production des trois images $F_1$, $F_2$, $F_3$, au moyen desquelles M. Blondlot les définit, s'explique par la diffraction de la radiation principale d'indice N :

» Si une lentille donne, d'un point $F_0$, une image réelle F, elle donne, en même temps, le long de l'axe, une série de maximums d'intensité dus à à la diffraction par l'ouverture de la lentille et de moins en moins intenses à mesure qu'ils sont plus éloignés de l'image principale située au foyer F. Dans ma manière de voir, les images $F_1$, $F_2$, $F_3$ observées par M. Blondlot au delà du foyer F ne sont que les trois premiers maximums de diffraction que l'on rencontre en s'éloignant au delà du foyer principal F. Des maximums de diffraction doivent exister de même en deçà du foyer F et M. Blondlot doit pouvoir les observer si une complication accidentelle ne s'y oppose.

» Si mon explication est exacte, les distances $r_1$, $r_2$, $r_3$ qui séparent respectivement les trois images $F_1$, $F_2$, $F_3$ et le centre O de la lentille doivent

satisfaire à la relation imposée par les lois de la diffraction sur l'axe focal d'une lentille.

» Par un raisonnement que j'ai publié récemment (*Société de Physique*, 18 mai 1903), on trouve que l'on doit avoir

$$\frac{N - n_1}{3} = \frac{N - n_2}{5} = \frac{N - n_3}{7} = \frac{\lambda}{ks^2}.$$

» D'après les valeurs de N, $n_1$, $n_2$, $n_3$ déjà citées, trouvées par M. Blondlot, les trois valeurs expérimentales du rapport $\left(\frac{N - n}{h}\right)$ sont respectivement :

$$0,107; \quad 0,101; \quad 0,093,$$

nombres suffisamment concordants si l'on tient compte des erreurs d'expériences, d'autant plus notables que la détermination de $r$ porte sur la position d'un maximum plus éloigné du foyer et, par suite, moins intense et moins marqué.

» La théorie proposée est donc satisfaite et il est permis de regarder les rayons N de l'expérience discutée ici comme formés d'une seule bande spectrale plus ou moins étroite, correspondant à l'indice moyen N = 2,942 et à une longueur d'onde λ que je vais maintenant calculer.

» 3. *Longueur d'onde des rayons* N *dans l'air*. — Le rapport $\left(\frac{N - n}{h}\right)$ étant égal à 0,10, il s'ensuit que :

$$\lambda = \frac{ks^2}{10}.$$

» La distance focale $\varphi_D$ de la lentille de quartz étant $33^{cm}$ pour la lumière jaune et l'indice du quartz pour cette lumière étant $n_D = 1,54$, on a

$$\frac{1}{k} = (n_D - 1)\,\varphi_D = 0,54.33^{cm}.$$

» Le diamètre $2s$ de la lentille n'est pas indiqué par M. Blondlot. Il paraît devoir être voisin de $4^{cm}$. Avec ce nombre, on trouve

$$\lambda = 0^{mm},2,$$

valeur presque quadruple de $0^{mm},06$ qui représente la longueur des plus longues ondes infra-rouges, découvertes par Rubens. On aura la valeur de λ à $\frac{1}{10}$ près quand on connaîtra la valeur exacte du diamètre $2s$ de la lentille. »

PHYSIQUE. — *Classement des liquides et des cristaux au point de vue magnétique*. Note de M. GEORGES MESLIN, présentée par M. Mascart.

« Il résulte des indications données antérieurement ([1]) que, pour classer les corps liquides et les corps cristallisés, au point de vue de leur pouvoir magnétique et du dichroïsme des liqueurs constituées par leurs groupements, il suffira d'opérer de la façon suivante :

» On envisagera un liquide quelconque, l'alcool éthylique, par exemple et l'on inscrira au-dessus de lui tous les solides qui, par leur association avec l'alcool, forment une liqueur à dichroïsme négatif, et au-dessous tous ceux qui donnent naissance au dichroïsme positif, cette règle s'applique sans modification dans le cas de l'alcool dont l'indice de réfraction, étant très faible, est généralement moindre que celui des solides étudiés; mais s'il s'agit d'un liquide plus réfringent que le solide, on applique la règle en sens contraire en mettant au-dessous de lui les solides qui donnent le dichroïsme négatif et inversement; on aura ainsi partagé les solides en deux groupes : dans le premier se trouveront les corps dont le coefficient de diamagnétisme principal (relatif à l'état cristallin) est inférieur au coefficient de l'alcool éthylique.

» En prenant ensuite un deuxième liquide, le chloroforme, par exemple, on verra immédiatement à quel groupe il appartiendra, car il permettra de diviser les corps de ce groupe en deux catégories que l'on obtiendra par la même règle que plus haut, en observant toujours la loi des indices, tandis qu'il se placera d'un même côté par rapport aux corps de l'autre groupe, côté qui sera alors déterminé si la formation du Tableau est possible sans contradiction. Il se peut d'ailleurs que le liquide se place entre les deux groupes précédemment formés, à côté de l'alcool, ou encore à l'une des extrémités, c'est-à-dire au commencement ou à la fin du Tableau. On continuera ce classement en introduisant successivement les solides et les liquides qu'on aura étudiés.

» J'indique ci-contre le Tableau auquel je suis arrivé par cette méthode.

» Ce Tableau ne constitue pas un classement définitif : ainsi, toutes les fois que plusieurs solides sont rangés à côté les uns des autres, cette circonstance indique qu'on n'a pas pu trouver, dans les limites des champs

---

([1]) *Comptes rendus*, séances des 6 avril, 14 avril, 4 mai et 2 juin 1903.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1. | Acide formique | □ | 1,37 |
| 2. | □ | Chlorate de potasse | $n' >$ 1,448, $n'' >$ 1,469 |
| 3. | Alcool méthylique | □ | 1,33 |
| 4. | ○ | Phosphate d'ammoniaque | 1,52 à 1,47 |
| 5. | ○ | Sulfate de cuivre | 1,55 à 1,52 |
| 6. | Acide acétique | ○ | 1,37 |
| 7. | —□ | Sulfate de zinc | 1,48 à 1,456 |
| 8. | —□ | Sulfate de fer (protoxyde) | 1,48 à 1,47 |
| 9. | — | Chrysophénine | > 1,62 |
| 10. | Eau | — | 1,33 |
| 11. | ○— | Sulfite de soude | > 1,50 |
| 12. | Chloroforme | — | 1,448 |
| 13. | — | Sulfate de magnésie | 1,458 à 1,432 |
| 14. | Aldéhyde formique | — | 1,378 |
| 15. | Aldéhyde éthylique | | 1,374 |
| 16. | Δ | Bichromate de potasse | 1,72 à 1,82 |
| 17. | Acétone Δ | Δ | 1,362 |
| 18. | Iodure d'éthyle | | 1,509 |
| 19. | Bromure d'éthyle | | 1,42 |
| 20. | Alcool éthylique | ∞ | 1,36 |
| 21. | » butylique | | 1,399 |
| 22. | » amylique | | 1,407 |
| 23. | » caproïque | | 1,424 |
| 24. | » caprylique | | 1,428 |
| 25. | Sulfure de carbone | Δ [ ] | 1,62 |
| 26. | ∞ + | Perchlorure de fer | entre 1,58 et 1,50 |
| 27. | Glycol | + | 1,43 |
| 28. | Glycérine (hydratée) | | 1,40 |
| 29. | ( ) \|\| = + | Sulfate de potasse | 1,49 |
| 30. | Benzine | + | 1,500 |
| 31. | Acide phénique | = | 1,54 |
| 32. | Essence de térébenthine | \|\| | 1,469 |
| 33. | \|\| | Sulfate de soude | > 1,469 |
| 34. | Amylène | ( ) | 1,382 |
| 35. | Cinnamène | : | 1,545 |
| 36. | Pétrole | × | 1,44 |
| 37. | § : × | Oxalate de potasse | entre 1,50 et 1,469 |
| 38. | Toluène | § | 1,495 |
| 39. | Xylène | § | 1,50 |
| 40. | Cumène | § | 1,506 |
| 41. | § [ ] | Acide borique | < 1,469 |
| 42. | § | Borate de soude | 1,47 à 1,446 |
| 43. | § | Sultate de cobalt | » |
| 44. | § | Sulfate de nickel | 1,48 |
| 45. | § | Azotate de potasse | 1,50 à 1,33 |
| 46. | § | Azotate de soude | 1,58 à 1,33 |
| 47. | § | Tartrate de potasse | > 1,50 |
| 48. | § | Carbonate de potasse | entre 1,44 et 1,469 |
| 49. | § | Bicarbonate de soude | < 1,50 |
| 50. | § | Acétate de soude | < 1,469 |
| 51. | Δ § | Rouge de Bordeaux | > 1,62 |
| 52. | Δ § | Hélianthine | > 1,62 |
| 53. | Δ § | Roccelline | > 1,62 |
| 54. | Δ § | Chrysoïdine | > 1,62 |

magnétiques utilisés, de liquide qui permette de les séparer en groupes, c'est-à-dire de les classer; ils peuvent donc permuter leur position; de même pour les liquides voisins entre lesquels des solides ne se sont pas interposés. Il y a aussi des corps qui n'ont donné qu'un petit nombre de liqueurs actives et dont la position n'est pas absolument déterminée. Il y en a d'autres, au contraire, qui sont classés d'une façon certaine et qui peuvent servir de repères. Pour indiquer le degré d'arbitraire relatif à la position de tous ces corps, j'ai mis en regard de leurs noms un certain nombre de signes (□, ○, Δ, ||, ...); les corps pourvus de signes identiques sont classés entre eux d'une façon définitive ([1]).

» Ainsi, comme l'indique cette notation, le chlorate de potasse doit certainement être placé entre l'acide formique et l'alcool méthylique; au contraire, le phosphate d'ammoniaque et le sulfate de cuivre qui sont certainement au-dessus de l'acide acétique, pourraient être relevés dans le Tableau et passer au-dessus de l'alcool méthylique, etc.

» J'ai indiqué dans une dernière colonne les indices des corps inscrits en regard; ce Tableau permet donc de retrouver le signe du dichroïsme des divers groupements qu'on peut réaliser. Ces indices, qui se rapportent à la région moyenne du spectre, ont été généralement pris dans le *Recueil des données numériques* de M. Dufet : pour les nombres qui n'étaient pas contenus dans cet Ouvrage, j'ai fait des déterminations directes en employant pour les liquides le réfractomètre à réflexion totale de Abbe et en utilisant pour les solides la méthode de Beck qui consiste à viser avec un microscope les cristaux immergés dans des liquides de comparaison et à observer l'illumination sur la ligne de séparation lorsqu'on change légèrement la mise au point.

» Les solides très biréfringents comme l'azotate de soude donnent lieu, lorsqu'il s'agit de fixer leur position dans le Tableau, à une discussion qui trouvera place dans le Mémoire complet qui sera publié ultérieurement. »

---

([1]) Pour ne pas compliquer les notations, je n'ai pas mis de signe devant les liquides du groupe central qui se rangent avec l'alcool éthylique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conditions qui déterminent le sens et la grandeur de l'électrisation par contact* (II). Note de M. **Jean Perrin**, présentée par M. Mascart.

« 1. J'ai montré comment l'osmose électrique donne un moyen commode et général pour étudier l'électrisation par contact au sein d'un liquide, et j'ai reconnu que cette osmose ne se produit aisément que pour un liquide à grande constante diélectrique, et qui, par suite, est un bon ionisant.

» Réservant une étude analogue pour les autres liquides ionisants, j'ai surtout étudié l'osmose électrique dans l'eau pure ou additionnée de quantités connues de divers corps.

» Les cloisons jusqu'ici employées et l'eau distillée de laboratoire avaient toujours donné une osmose dans le sens du courant. J'ai d'abord vu qu'on obtient facilement une osmose de sens inverse : une cloison de carbonate de baryum, par exemple, provoque une osmose énergique en sens inverse du courant.

» 2. Mais certains résultats irréguliers où, pour des conditions qui semblaient identiques, j'observais l'osmose tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, m'ont conduit à penser que le signe et la grandeur de l'osmose pouvaient être déterminés par des traces infinitésimales de certains ions. Cette hypothèse a été pleinement vérifiée.

» L'action des acides et des bases, c'est-à-dire des ions $H^+$ et $OH^-$ est extraordinairement grande, et l'osmose indique leur présence avec une sensibilité qui peut atteindre ou dépasser celle des indicateurs colorés. Telle matière électriquement neutre dans l'eau neutre se chargera positivement dans une eau contenant une molécule d'acide pour cinq millions de molécules d'eau, c'est-à-dire dans une eau plus pure que l'eau distillée ordinaire. La même matière se chargera négativement dans de l'eau tout aussi faiblement basique.

» A ce propos, l'acide carbonique de l'atmosphère, qui souille rapidement l'eau distillée, en la rendant faiblement acide, gêne beaucoup les expériences et rend l'eau positive en des cas où elle serait neutre ou négative. Il est donc nécessaire d'éliminer cette influence.

» 3. Ainsi, on peut à volonté, par une trace d'acide ou de base, renverser le signe de la charge d'un corps plongé dans l'eau. Voici quelques exemples :

» Le chlorure de chrome, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de zinc, le sulfure de zinc, sont faiblement positifs dans l'eau neutre, fortement positifs dans l'eau acidulée, fortement négatifs dans l'eau basique. L'oxyde de nickel, positif dans l'eau acide, est faiblement négatif dans l'eau neutre, fortement négatif dans l'eau basique. L'oxyde de cuivre et le carbonate de zinc sont neutres dans l'eau neutre, positifs dans l'eau acide, négatifs dans l'eau basique.

» On rapprochera utilement ces résultats de ceux très importants qu'a obtenus Hardy, en étudiant l'influence que des traces d'acide ou de base exercent sur les solutions colloïdales.

» 4. J'ai particulièrement étudié l'osmose au travers du chlorure violet de chrome, qui, on le sait, est remarquablement inaltérable et insoluble en l'absence de substances réductrices. La teneur des électrolytes ajoutés à l'eau n'a pas dépassé 1 molécule-gramme pour $100^l$. Je me borne aujourd'hui à indiquer les résultats relatifs aux électrolytes formés d'ions *monovalents*.

» Les acides chlorhydrique, bromhydrique, nitrique, mono- et trichloracétique agissent de même, rendant positive la surface du chlorure; leur action appréciable déjà pour 1 molécule-gramme en $10^5$ litres d'eau grandit avec la teneur, mais de plus en plus lentement, en sorte que l'on ne gagne pas grand-chose en mettant 1 molécule-gramme en $100^l$ au lieu de la mettre en 10 000. Ce résultat paraît général : ce sont les premières traces des ions ajoutés qui comptent.

» L'acide acétique agit dans le même sens, mais une teneur plus forte est nécessaire pour atteindre au même résultat. Cela correspond à sa très faible dissociation en ions (Ostwald).

» La potasse, la soude, la lithine, l'ammoniaque agissent en sens inverse, rendant la paroi fortement négative.

» Les chlorures, bromures et iodures de sodium et de potassium agissent peu.

» Le nitrate d'argent et le chlorate d'argent agissent à peu près aussi fortement que les acides, en rendant la paroi positive.

» Enfin le nitrate de thallium agit nettement, moins toutefois que le nitrate d'argent.

» 5. En résumé, on doit considérer comme agissant peu, d'une part les ions positifs $Na^+$, $K^+$, $Li^+$, $AzH_4^+$ et d'autre part les ions négatifs $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $NO_3^-$, $ClO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $CH_2ClCO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$.

» On doit considérer comme agissant beaucoup les ions positifs $H^+$, $Ag^+$ et à un moindre degré $Tl^+$ qui chargent positivement la paroi et, d'autre part, l'ion négatif $OH^-$ qui la charge négativement.

» Il peut être utile de se rappeler à ce propos la grande sensibilité de la matière vivante vis-à-vis des acides, des bases, des sels d'argent et de thallium.

» Je me propose d'exposer, dans une prochaine Communication, le rôle des ions polyvalents. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la prévision des variations barométriques.* Note de M. GABRIEL GUILBERT, présentée par M. Mascart.

« J'ai l'honneur d'exposer à l'Académie les résultats de mes recherches sur les cartes journalières publiées par le Bureau central météorologique de France.

» L'observation montre que la vitesse du vent n'est point en rapport régulier avec le gradient barométrique : très fréquemment, par gradient *faible*, le vent reste *fort*; inversement, avec un *fort* gradient, on observe des vents *faibles*.

» Néanmoins, on peut dire qu'il existe un vent NORMAL d'après le gradient, c'est-à-dire un vent dont la vitesse croît avec la pente barométrique.

» Lorsque cette relation ne se produit pas, le vent est *anormal*, soit par excès, si le vent est trop violent en raison du gradient observé, soit par défaut, s'il est trop faible.

» Selon nos observations :

» Le vent *normal* est faible pour un gradient de $1^{mm}$ par degré géographique.
» modéré » $2^{mm}$ »
» fort » $3^{mm}$ »
» violent » $4^{mm}$ »

» L'étude des vents *anormaux* conduit à plusieurs conséquences vérifiées par la pratique :

» Tout vent, *anormal par excès*, donne lieu à une hausse barométrique, survenant dans les 24 heures, le plus souvent proportionnelle à l'excès de vent constaté.

» Inversement, tout vent, *anormal par défaut*, entraîne, également dans les 24 heures, une baisse barométrique, plus ou moins importante selon l'anomalie constatée.

» Et, par voie de conséquence, le vent *normal* n'amène ni hausse, ni baisse.

» Le principe du *vent normal* constitue ainsi une base nouvelle de prévision du temps qui permet la détermination des oscillations barométriques *du lendemain* à la surface de l'Europe.

» Par l'étude des cartes, il sera possible de prévoir, comme nos annonces de mars à mai 1903 l'ont vérifié :

» 1° *La hausse et la baisse barométriques;* leur importance approximative; *l'étendue des zones de haute et basse pression, souvent même leur ligne de partage* (variation nulle);

» 2° L'arrivée des anti-cyclones;

» 3° *La trajectoire des bourrasques, l'accroissement ou l'atténuation des centres de dépression* et, par suite, les modifications diverses du temps, des vents, de la température;

» 4° En certains cas, fort rares il est vrai, *la suppression complète dans les 24 heures,* et quelquefois en 12 heures, *des centres de tempête les plus importants.*

» Cette circonstance permettrait, pour la Marine, d'annoncer la cessation de la tempête et *le retour au calme.*

» Dans ces résultats pratiques, la Météorologie pourra puiser les éléments d'une explication des cyclones, dont l'origine paraît toute superficielle. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur un procédé de cristallisation de corps peu solubles.* Note de M. A. DE SCHULTEN, présentée par M. A. Ditte.

« Le procédé de diffusion lente qui permet de préparer un grand nombre de corps cristallisés ne pouvant être employé qu'à la température ordinaire, j'ai imaginé un procédé de cristallisation qui permet d'opérer à des températures plus élevées.

» Je ferai ressortir les traits principaux de ce procédé, en décrivant la reproduction de la barytine par son application.

» On chauffe au bain-marie, dans un ballon, une solution de $10^g$ de $BaCl^2 + 2H^2O$ dans $3^l$ d'eau, additionnée de $300^{cm^3}$ d'acide chlorhydrique concentré, et l'on y fait tomber, goutte à goutte (1 à 2 gouttes par minute), $2^l$ d'acide sulfurique à $2^g$ d'acide par litre.

» Je ferai remarquer que, dans l'application du procédé en question, il est toujours nécessaire que les gouttelettes, en tombant dans la solution, se répandent assez rapidement dans la liqueur. Pourvu que l'écoulement du réactif soit convenablement réglé, le mélange des liqueurs est toujours assuré par les courants de convection provoqués par le chauffage, même modéré, au bain-marie.

» Après 24 heures apparaissent, au fond du ballon, les premiers cristaux de barytine. Ils grossissent peu à peu sans qu'au cours de l'opération on voie la formation du

moindre précipité à l'endroit où tombent les gouttes d'acide sulfurique. Au bout de 1 mois, on recueille $8^g$ à $9^g$ de barytine. (La quantité de $H^2SO^4$ qui entre en réaction par minute, dans cette expérience, est d'environ $0^{mg},1$.)

» Les cristaux ne mesurent que $0^{mm},5$, mais ils sont remarquables par le nombre de leurs facettes et se distinguent sous ce rapport de la barytine artificielle préparée par d'autres procédés. On observe les faces $e^1$(011), $p$(001), $h^1$(100), $a^2$(102), $m$(110), $b^{\frac{1}{2}}$(111), $b^1 b^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{4}}$(124), $b^1 b^{\frac{1}{3}} g^{\frac{1}{2}}$(122), $a^4$(104). Toutes ces faces ont été déterminées par des mesures au goniomètre.

» La densité de cette barytine artificielle, bien cristallisée et très pure, déterminée avec $7^g,57$ de matière, a été trouvée égale à 4,499 à 15°. Ce chiffre est un peu plus fort que celui trouvé par G. Rose pour la densité d'un cristal incolore de barytine naturelle pure, soit 4,486.

» En opérant comme pour la préparation de la barytine, j'ai obtenu également la célestine et l'anglésite en cristaux mesurables.

» Si l'on fait agir, par le procédé que je viens de décrire, de l'ammoniaque très étendue sur une solution d'alun renfermant une trace d'acide libre, l'hydrate d'aluminium ne se précipite pas sous forme de flocons amorphes mais il se dépose sur les parois du ballon en prismes microscopiques présentant la forme habituelle de l'hydrargillite $p$(001), $h^1$(100), $m$(110). Il m'a paru intéressant de signaler ce fait que l'hydrate d'aluminium, préparé au moyen de la réaction qu'emploient les chimistes journellement, peut revêtir la forme cristallisée par simple ralentissement de la précipitation.

» Par application du procédé en question j'ai obtenu en outre, les espèces minérales suivantes : la monétite, la haidingérite, la newbéryite, la bobierrite, la hœrnésite, l'érythrine, l'annabergite, la cabrérite, l'adamine, la schéelite en cristaux mesurables au goniomètre ou déterminables au microscope. Pour la bobierrite, j'ai pu déterminer approximativement le rapport des axes, ce que la petitesse des cristaux naturels n'avait pas encore permis. Le rapport des axes a pu être déterminé pour la haidingérite artificielle avec une plus grande exactitude que pour le minéral naturel. La newbéryite s'obtient en ces beaux cristaux volumineux que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

» Il convient de faire remarquer que, quand il s'agit de la préparation de corps cristallisés très peu solubles, tels que l'annabergite, il serait peut-être avantageux de laisser s'écouler, dans un ballon contenant une grande quantité d'eau et chauffé au bain-marie, les deux solutions des corps réagissant l'un sur l'autre, goutte à goutte, soit alternativement, soit de façon

que les gouttes en tombant dans le ballon rencontrent la surface de l'eau dans deux points espacés.

» Je citerai enfin la production, par le procédé qui m'occupe, du phosphate de bismuth, $BiPO^4$, et de l'arséniate correspondant, deux composés parfaitement insolubles dans l'eau, en petits prismes monocliniques.

» *En résumé*, ce procédé de cristallisation est d'une grande simplicité. Il permet de régler exactement les quantités des corps réagissant les uns sur les autres dans l'unité de temps et, ce qui importe surtout pour obtenir des cristaux purs et déterminables, il permet de faire réagir d'une façon continue et régulière des quantités de matière excessivement petites. Il permet, en outre, de nombreuses variations des conditions de l'expérience (température, milieu, etc.). Enfin, le procédé est évidemment susceptible de perfectionnements. J'en ai signalé un ci-dessus; j'ajoute qu'en apportant des modifications appropriées soit à la forme du vase dans lequel s'accomplit la réaction, soit au mode de chauffage, on parviendra sans doute à diminuer le nombre des centres de cristallisation et, par conséquent, à préparer des cristaux de dimensions encore plus grandes.

» J'ai tenu à signaler à l'attention des chimistes les applications que j'ai faites de ce procédé. Il est permis de penser qu'on pourra l'employer d'une façon assez générale à la préparation de corps peu solubles sous forme de cristaux déterminables et à l'étude de la genèse des corps cristallisés; en un mot, qu'il pourra rendre des services au triple point de vue chimique, cristallographique et géologique. »

CHIMIE. — *Sur la substitution des peintures à base de zinc aux peintures à base de plomb.* Note de M. **J.-L. Breton.**

« Ayant soumis à des actions diverses et attaqué par de nombreux réactifs puissants toute une série de peintures à base de céruse, d'oxyde de zinc et de lithopone, nous avons pu établir expérimentalement les faits suivants :

» La céruse résiste mieux que ses succédanés à l'action de certains acides concentrés et, dans certains cas particuliers et d'une façon momentanée, à la pénétration des efflorescences du salpêtre; elle se montre, en revanche, très inférieure sous l'action de la chaleur, des variations brusques de température, des émanations sulfhydriques et de certains oxydants énergiques comme l'hypochlorite de soude.

» De plus, les peintures à la céruse sont sensiblement moins adhérentes que les autres aux supports sur lesquels elles sont appliquées et ont une tendance très marquée à se boursoufler.

» Si l'adjonction d'essence de térébenthine diminue la solidité de toutes les peintures, l'addition de sulfate de baryte à la céruse, tout en amoindrissant notablement son pouvoir couvrant, ne semble pas rendre la peinture moins résistante; de même, l'adjonction de siccatif à l'oxyde de zinc, dans la proportion nécessaire pour donner aux peintures une siccativité équivalente à celle de la céruse, ne nuit en rien à la résistance de la peinture et paraît au contraire, dans certains cas tout au moins, augmenter cette solidité.

» La céruse forme avec l'huile de lin, non pas une combinaison, mais un simple mélange, moins homogène que celui formé par l'oxyde de zinc.

» Par toute une série de méthodes différentes et qui nous ont donné des résultats remarquablement concordants, nous avons comparé les pouvoirs couvrant de la céruse, du lithopone et de l'oxyde de zinc : nous avons pu établir que, à poids égal, le pouvoir couvrant de l'oxyde de zinc est à peu près le double de celui de la céruse, et que le lithopone possède lui-même un pouvoir couvrant supérieur d'un tiers environ à celui du carbonate de plomb.

» A volume égal, le pouvoir couvrant de l'oxyde de zinc reste très supérieur à celui de la céruse; mais comme, à quantités égales le premier de ces corps forme avec l'huile des mélanges beaucoup moins fluides, il est nécessaire, dans la pratique, de tenir plus épaisses les peintures au blanc de zinc pour obtenir le même résultat.

» Enfin nous avons démontré que les peintures fraîches à la céruse émettent des émanations plombiques, pouvant parfois présenter des inconvénients graves pour la santé des personnes amenées à les respirer.

» Nous pensons que cette série d'expériences constitue de nouveaux et décisifs arguments en faveur de la substitution des peintures à base de zinc aux peintures à base de plomb, substitution si souhaitable au point de vue hygiénique et qui ne peut présenter que des avantages au point de vue purement technique. »

CHIMIE. — *Sur l'argent dit colloïdal.* Note de M. **Hanriot**, présentée par M. Armand Gautier.

« Dans une Note précédente j'ai montré que le produit commercial désigné sous le nom de *collargol* ne pouvait être envisagé comme une modification allotropique de l'argent, mais était le sel alcalin d'un véritable acide, l'acide collargolique, se prêtant aux doubles décompositions. Ce corps, que j'avais envisagé comme analogue à l'argent colloïdal de Carey Lea, est, en réalité, le corps décrit par Paal comme « argent colloïdal » préparé au moyen du lysalbinate d'argent ».

» Lorsque l'on cherche à le purifier par précipitations au moyen de l'acide acétique dilué et redissolutions dans l'ammoniaque, il reste dans les eaux mères de l'acide lysalbinique et, chaque fois, le précipité s'enrichit en argent et s'appauvrit en azote. Après quatre précipitations, la teneur en ces deux éléments est devenue constante; elle est de 93,1 d'argent et de 0,88 d'azote; en sorte que l'on est conduit à considérer la matière albuminoïde comme faisant partie intégrante de l'acide collargolique et non, comme le voulait Lothermoser, comme une impureté destinée à donner de la stabilité à l'édifice. Si l'on admet, ce qui est bien vraisemblable, que l'azote y est à l'état de lysalbine, le poids de celle-ci serait de 6,1 pour 100, en sorte que la composition de l'acide collargolique serait essentiellement exprimée par

| | |
|---|---|
| Lysalbine | 6,1 |
| Argent | 93,1 |
| | 99,2 |

» Il n'était donc pas possible que l'argent s'y trouvât à l'état de protoxyde, d'autant plus que ce corps renferme toujours un peu d'eau presque impossible à chasser complètement sans insolubiliser le produit.

» Pour savoir si l'argent ne s'y trouvait pas à l'état d'un oxyde très inférieur, j'ai chauffé 1$^{g}$ de ce corps dans le vide de la trompe à mercure, espérant obtenir une petite quantité d'oxygène. J'ai ainsi obtenu 18$^{cm^3}$ de gaz dont 9$^{cm^3}$,8 étaient de l'acide carbonique et 8$^{cm^3}$,2 de l'hydrogène. Le rapport de l'hydrogène à l'argent est environ $Ag^{12}H$. On ne peut, il est vrai, tirer dans ce cas de conclusions définitives de la présence de l'hydrogène dans le gaz, car l'albumine seule, soumise à la distillation dans le vide, donne une petite quantité d'hydrogène. Toutefois, les 0,06 de matière albu-

minoïde contenue dans 1g d'acide collargolique n'auraient guère fourni que 1cm³ d'hydrogène au lieu des 8cm³ que j'ai recueillis avec l'acide collargolique.

» J'ai ensuite préparé l'argent dit colloïdal par la méthode de Carey Lea modifiée par Schneider, pour le comparer avec l'acide collargolique. Malgré de nombreuses tentatives de purification, je n'ai pu l'obtenir exempt d'un peu de fer, d'acide sulfurique et même de matière organique, bien que celle-ci finisse par être presque impondérable. Du reste, je n'ai pas pu obtenir les teneurs de 97,8 et 98,1 d'argent indiquées par Carey Lea. Quand le produit restait soluble, je n'ai jamais dépassé 89,3 d'argent. Ce corps est d'une purification difficile ; sous l'action d'un grand nombre de réactifs, une partie se précipite à l'état définitivement insoluble en même temps qu'il reste dans la solution un sel ferreux. Schneider, qui a décrit une méthode de purification de ce corps, est arrivé à des résultats analogues : le plus pur qu'il ait pu préparer contenait, par litre de solution, 13g,26 d'argent et 0,199 de fer.

» Ce corps est bien différent du collargol et présente une instabilité beaucoup plus grande qui rend sa purification fort difficile. Il précipite par l'acide acétique très dilué et, si l'on neutralise immédiatement par l'ammoniaque l'acide ajouté, on peut encore redissoudre le précipité qui devient insoluble dans ce réactif par un contact plus prolongé avec l'acide. Un excès d'acide acétique le redissout.

» MM. Chassevant et Posternak, se fondant sur la solubilité de l'argent colloïdal dans l'acide acétique, lui contestent la fonction acide, disant qu'il serait aussi logique d'admettre que ce corps est une base. L'argent colloïdal semble, en effet, comme bien d'autres corps, posséder cette double fonction : du reste, MM. Chassevant et Posternak en ont préparé le sel de cuivre, ce qui confirme bien sa réaction acide.

» Je l'ai soumis comme le précédent à la distillation sèche dans le vide et j'ai recueilli pour 1g de matière : 10cm³,1 d'acide carbonique et 8cm³,2 d'hydrogène, ce qui donne sensiblement le même rapport que précédemment $Ag^{12}H$. Ici la quantité de matière organique est beaucoup trop faible pour que l'on puisse lui attribuer l'hydrogène constaté ; mais à la grande rigueur on pourrait supposer que cet hydrogène est dû à l'action de l'eau sur le sel ferreux. Ici encore la quantité d'hydrogène observée serait environ trois fois plus grande que celle qui pourrait provenir de la décomposition du sel ferreux.

» Je me propose de montrer prochainement qu'il existe d'autres *argents colloïdaux* différents des précédents et que l'on peut également envisager comme des dérivés hydrogénés complexes de l'argent. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la fusibilité des mélanges de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent.* Note de M. **H. Pélabon**, présentée par M. Henri Moissan.

« Lorsque, à du sulfure d'antimoine, on ajoute des quantités régulièrement croissantes de sulfure d'argent, on observe que le point de solidification du mélange homogène obtenu varie irrégulièrement avec la proportion du dernier corps. Ce sont ces variations que je me suis proposé d'étudier.

» Les deux corps sont fondus dans un tube de verre que l'on peut chauffer, puis laisser refroidir aussi lentement qu'on le veut; une pince thermo-électrique convenablement isolée et protégée par des tubes de verre plonge dans la masse liquide que l'on rend parfaitement homogène par agitation; cette pince est reliée à un galvanomètre à microscope de M. Carpentier.

» Il est très facile dans ces conditions d'étudier le refroidissement du mélange des sulfures et de tracer, dans chaque cas, une courbe qui donne la température en fonction du temps. Chaque courbe présente en général deux paliers, celui qui correspond à la température la plus élevée donne *le point de solidification commençante,* l'autre *le point de solidification finissante*. Pour les températures comprises entre ces deux limites, le corps est un mélange plus ou moins pâteux de liquide et de solide. Quelquefois l'un des deux paliers est peu sensible; pour le déceler on note, comme l'a indiqué M. H. Gautier (1), les déplacements du réticule au moyen d'un compteur à secondes et l'on cherche sur le Tableau que l'on dresse, quelle est la division du micromètre qui correspond au plus grand intervalle de temps. C'est la température de solidification commençante qui doit être considérée comme le point de fusion ou de solidification du mélange. La courbe que l'on peut construire en portant en abscisse le rapport R, exprimé en centièmes de la masse de sulfure d'argent à la masse totale du mélange, en ordonnée la température de solidification correspondante, est *la courbe de fusibilité* du mélange.

» Dans l'exemple que nous avons étudié, la courbe de fusibilité comprend six portions de droites, dont deux sont réunies par un petit arc de courbe.

(1) H. Gautier, *Bulletin de la Société d'encouragement,* 5e série, t. I, p. 1295.

» Une première droite joint le point de fusion du sulfure d'antimoine pur au point de fusion d'un mélange renfermant 17,5 pour 100 de sulfure d'argent. Ces deux températures sont respectivement 562° et 438°. La présence du sulfure d'argent dans le mélange a donc pour effet tout d'abord d'abaisser très régulièrement le point de solidification de celui-ci. Dans ces limites il nous a été impossible de mettre en évidence le point de solidification finissante.

» Deux autres parties droites inclinées dans des sens différents viennent ensuite. Elles sont raccordées par un petit arc de courbe, et tandis que l'une d'elles aboutit à l'extrémité de la droite précédente, l'autre est limitée au point qui correspond au mélange à 52,7 pour 100 de sulfure d'argent; le point de solidification de ce mélange est voisin de 440°. L'ordonnée maxima de l'arc de courbe qui représente la température de 503° est celle du point pour lequel le rapport R est égal à 42,50 environ. Ce maximum de la température de solidification indique l'existence d'une combinaison définie dont la formule est $Sb^2S^3.Ag^2S$; ce composé renferme en effet 42,46 pour 100 de sulfure d'argent. Les deux maxima 438° et 440° qui correspondent respectivement aux mélanges à 17,5 pour 100 et 52,7 pour 100 de sulfure d'argent sont les points de solidification de deux mélanges *eutectiques;* le second de ces eutectiques a une composition voisine de celle qui répond à la formule $2Sb^2S^3.3Ag^2S$.

» Les mélanges eutectiques se solidifiant à la manière d'un corps unique, ne présentent qu'un seul point de solidification; nous avons très nettement observé ce fait. Les mélanges intermédiaires nous ont donné un point de solidification finissante voisin de 440°.

» La courbe de fusibilité comprend encore deux parties rectilignes qui suivent les précédentes et dont le point d'intersection a pour abscisse R = 68,8; le composé défini qui correspond à ce nouveau maximum répond à la formule $Sb^2S^3.3Ag^2S$. Un troisième eutectique, qui fond vers 454°, vient ensuite, il renferme 79 pour 100 de sulfure d'argent, sa composition lui assigne une formule qui diffère un peu de $Sb^2S^3.5Ag^2S$. Enfin, les mélanges plus riches en sulfure d'argent fondent à des températures qui croissent très rapidement avec la proportion de ce corps.

» Entre les valeurs R = 79 et R = 93,65, les points de la courbe de fusibilité sont sur une ligne droite très inclinée, dont les ordonnées extrêmes correspondent respectivement aux températures 454° et 725°.

» Cette droite prolongée rencontre la droite parallèle à l'axe des ordonnées et qui passe par le point R = 100, en un point dont l'ordonnée est 830° environ; or, directement, nous avons trouvé que le sulfure d'argent pur fond vers 840°-845°. On peut donc dire que la dernière droite de la courbe de fusibilité se dirige vers le point de fusion de ce dernier corps.

» *Remarque.* — C'est avec les mélanges pour lesquels R est supérieur à 79 que l'on distingue avec le plus de netteté les points de solidification et de fusion commençante et finissante. Pour bien déceler le premier, il faut que le refroidissement de la substance soit suffisamment lent. Nous avons observé que quand R est supérieur à 79, le point de solidification finissante a toujours une valeur voisine de 450°; il ne baisse que très légèrement quand R croît.

» En résumé, la courbe de fusibilité du mélange des sulfures d'argent et

d'antimoine peut être construite complètement, elle présente deux ordonnées maxima qui indiquent l'existence de deux combinaisons définies $Sb^2S^3.Ag^2S$, $Sb^2S^3.3Ag^2S$, elle présente en outre trois ordonnées minima assez peu différentes et qui correspondent à trois mélanges eutectiques différents. »

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'éthérification de l'acide sulfurique.* Note de M. **A. Villiers**, présentée par M. H. Moissan.

« J'ai indiqué en 1880, dans plusieurs Notes aux *Comptes rendus* et dans un Mémoire inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique* (5e série, t. XXI) les résultats obtenus dans un travail sur l'éthérification des acides minéraux (chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et sulfurique). Dans un grand nombre d'essais, la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre final, surtout dans l'éthérification de l'acide chlorhydrique et dans la rétrogradation observée dans le cas de l'acide sulfurique, ne m'avait permis d'observer que les premières phases de l'éthérification. J'ai analysé de nouveau les mélanges préparés en 1878, depuis 25 ans, conservés dans des ballons scellés, à la température ordinaire. La rupture de plusieurs ballons, et d'autre part, dans un assez grand nombre de mélanges, la séparation d'une partie des éthers formés, sous l'action de l'eau résultant de l'éthérification, ou introduite dans les solutions initiales, a réduit le nombre de ces nouveaux dosages. J'ai éliminé tous les mélanges qui n'étaient pas restés homogènes. Les résultats obtenus, dont on trouvera ailleurs le détail dans un Mémoire plus étendu, bien qu'ainsi restreints, permettent de compléter l'étude commencée en 1880.

» *Acide sulfurique et alcool.* — La rétrogradation de la proportion d'acide neutralisée, après que cette proportion a atteint un maximum, déjà observée à 100° par M. Berthelot, se produit également, comme je l'ai constaté autrefois, à des températures inférieures, telles que 44°. Mais cette rétrogradation, due à la formation de l'éther ordinaire, avec mise en liberté d'eau, était à peine indiquée à la température ordinaire, par mes essais précédents. Les nouveaux dosages effectués font voir qu'elle se produit bien réellement à la température ordinaire et qu'elle continue jusqu'à une limite qui est indépendante de la température.

» J'ai déjà montré que les limites correspondant à 100° et à 44° sont les mêmes. Dans les mélanges où l'alcool n'est pas en excès par rapport à l'acide, et dans la composition initiale desquels il n'entre pas d'eau, ou seulement une petite quantité, on peut constater, au bout de 25 ans, que l'équilibre final est encore le même à la température ordinaire qu'à 44° et à 100°.

» Je citerai les résultats suivants :

| Composition des liqueurs initiales. | Proportion d'acide neutralisé sur 100 parties d'acide initial. Maximum observé avant la rétrogradation. | Après 25 ans à la température ordinaire. | Après 221 jours à 44°. | Après 154 heures à 100°. |
|---|---|---|---|---|
| $SO^4H^2 + C^2H^6O$.......... | 29,5 | 22,2 | 22,2 | 22,7 |
| $SO^4H^2 + C^2H^6O + \frac{1}{4}H^2O$... | 26,5 | 19,2 | 18,7 | 18,5 |
| $SO^4H^2 + C^2H^6O + \frac{1}{2}H^2O$... | 24,2 | 16,5 | 16,8 | 16,9 |

» Ces proportions qui doivent être multipliées par 2, pour évaluer en acide sulfovinique l'acide sulfurique éthérifié, ne représentent pas encore tout à fait les limites finales correspondant à la composition initiale, ainsi que l'indique une très légère diminution observée après 25 ans sur les solutions chauffées au début à 44° et à 100°, mais elles paraissent en être fort voisines.

» Quant aux mélanges contenant l'acide sulfurique plus dilué, les différences que l'on observe encore à la température ordinaire et à 44° ou à 100° montrent que la rétrogradation n'y est que commencée après 25 ans. L'équilibre final qui, dans l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool correspond à une rétrogradation complète, n'est atteint qu'après un temps beaucoup plus considérable que le premier équilibre instable correspondant à un maximum dans la proportion de l'acide éthérifié. Tandis que, dans un mélange à molécules égales d'acide sulfurique et d'alcool, le maximum d'éthérification est atteint immédiatement à la température ordinaire, il faut plus de 24 heures à 100°, plus de 221 jours à 44° pour atteindre la limite de rétrogradation. Si la dilution de l'acide dans l'alcool augmente et si les mélanges initiaux contiennent de l'eau, il faut plusieurs jours à 100°. La durée de cette seconde phase de la réaction est de même ordre que celle de l'éthérification directe des acides les plus lents à éthérifier, tels que l'acide chlorhydrique. Les résultats que j'ai obtenus avec les mélanges contenant une proportion notable d'alcool ou d'eau montrent que la limite de rétrogradation ne serait probablement atteinte qu'après plusieurs siècles.

» Quelle que soit la lenteur plus ou moins grande du phénomène, l'identité que l'on constate dans les limites d'éthérification montre que l'éther ordinaire se produit finalement dans une même proportion à toute température, bien qu'avec des vitesses différentes, par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Je me propose de montrer, dans une prochaine Note, qu'il n'en est pas de même avec les hydracides. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés de l'acide aminopyromucique et de la furfuranamine.* Note de M. **R. Marquis**, présentée par M. H. Moissan.

» L'acide nitropyromucique, préparé autrefois par Klinkhardt (1), avait été soumis par ce chimiste à l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique; il ne s'était formé, dans ces conditions, que de l'acide succinique, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

» Je suis arrivé à obtenir un dérivé aminé en réduisant, par l'amalgame d'aluminium, le nitropyromucate d'éthyle dont j'ai indiqué la préparation il y a quelque temps (2).

» Aminopyromucate d'éthyle $C^4H^2O\langle{}^{NH^2}_{CO^2C^2H^5}$. — La dissolution de $30^g$ de nitropyromucate d'éthyle dans un mélange de $150^{cm^3}$ d'alcool et $500^{cm^3}$ d'éther étant placée dans un ballon, on y ajoute $10^g$ d'aluminium en copeaux, amalgamé par le procédé de Wislicenus et Kauffmann (3). La réduction commence immédiatement avec un assez vif dégagement de chaleur, il convient de plonger le ballon dans l'eau froide pour éviter l'ébullition du liquide.

» Au bout de 12 heures la réaction est terminée, on filtre l'alumine à la trompe et l'on distille la solution au bain-marie. Le résidu cristallise par refroidissement, on le purifie par quelques cristallisations dans un mélange de $3^{vol}$ de benzène et de $1^{vol}$ d'alcool.

» Le rendement de cette opération n'est que de 50 pour 100 environ; cela tient à ce que l'alumine formée retient énergiquement une partie de la matière organique que l'on ne peut plus lui enlever par des dissolvants neutres; cette alumine reste colorée en rouge.

» L'aminopyromucate d'éthyle cristallise en prismes incolores fondant à 95°, il est assez soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'eau froide, soluble dans tous les solvants organiques, la ligroïne exceptée, il est toutefois peu soluble dans le benzène froid.

» Il est impossible de saponifier cet éther sans désagréger complètement la molécule; les alcalis, aussi bien que les acides dilués, en séparent de l'ammoniaque, en même temps qu'il se forme des résines; l'eau même, à 120°, provoque une résinification complète.

---

(1) *Journal für praktische Chemie,* 2e série, t. XXV, p. 51.
(2) *Comptes rendus,* t. CXXXV, p. 505.
(3) *Berichte,* t. XXVIII, p. 1983.

» Acétaminopyromucate d'éthyle $C^4H^2O\langle{NH - CO - CH^3 \atop CO^2C^2H^5}$. — Le dérivé acétylé de l'aminopyromucate d'éthyle s'obtient facilement en chauffant ce dernier au bain-marie avec le double de la quantité théorique d'anhydride acétique; l'éther aminé se dissout d'abord, puis la liqueur se prend subitement en masse au bout de quelques minutes. On étend d'eau, on filtre à la trompe et on lave à l'eau froide. La purification du dérivé acétylé s'effectue facilement par cristallisation dans l'acétone bouillante. Rendement : 96 pour 100.

» L'acétaminopyromucate d'éthyle paraît exister sous deux formes distinctes. En effet, la solution acétonique bouillante l'abandonne par refroidissement en paillettes blanches qui, séparées immédiatement de l'eau mère, fondent à 173°,5 puis se resolidifient immédiatement pour ne fondre ensuite qu'à 177°,5; d'autre part, si on laisse les paillettes au contact de leur eau mère, elles se transforment en quelques heures en petits prismes courts, brillants, qui fondent, immédiatement cette fois, à 177°,5.

» Bien que les deux points de fusion soient relativement rapprochés, ils se différencient très nettement; l'analyse ne révèle d'ailleurs aucune différence de composition entre les deux espèces de cristaux.

» L'acétylaminopyromucate d'éthyle présente les caractères d'un acide faible, il est soluble dans les alcalis dilués, mais ces solutions sont précipitées par l'acide carbonique.

» Benzoylaminopyromucate d'éthyle. — On l'obtient en ajoutant la quantité théorique de chlorure de benzoyle à la solution pyridique de l'éther aminé, l'eau le précipite sous la forme d'une résine que l'on purifie par des cristallisations successives dans la ligroïne et dans le sulfure de carbone. Il forme des aiguilles blanches, fusibles à 99°-100°, solubles dans tous les solvants organiques, peu stables et se résinifiant facilement; il est également soluble dans les alcalis.

» Acide acétaminopyromucique : $C^4H^2O\langle{NH.CO.CH^3 \atop CO^2H}$. — L'aminopyromucate d'éthyle est saponifié facilement par le carbonate de potassium en solution à 5 pour 100, à l'ébullition; l'acide est précipité par HCl, lavé à l'eau et essoré. On le purifie par cristallisation dans l'acétone ou l'acide acétique bouillants. Rendement : 79 pour 100.

» L'acide acétaminopyromucique forme de très petites aiguilles blanches se décomposant vers 285°, très peu solubles dans l'eau et l'alcool, un peu plus solubles dans l'acétone et l'acide acétique bouillants, il se décompose assez rapidement au sein de ce dernier solvant.

» *Sel de potassium* : $C^7H^6O^4N.K, 5H^2O$. — On l'obtient en dissolvant l'acide dans la quantité théorique de $CO^3K^2$, il cristallise de sa solution aqueuse concentrée en paillettes ou en longues aiguilles, extrêmement solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

» *Sel de calcium* : $(C^7H^6O^4N)^2Ca, 7H^2O$. — On le prépare en saturant l'acide par $CO^3Ca$; il cristallise par évaporation de sa solution aqueuse en prismes incolores qui sont efflorescents dans le vide sec.

» *Sel de cuivre*. — Il cristallise en aiguilles vertes peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante.

» Acétylfurfuranamine : $C^4H^3O - NH - CO.CH^3$. — Ce composé s'obtient en en-

levant $CO^2$ à l'acide acétaminopyromucique. Cette élimination ne peut se faire par l'action de la chaleur seule à cause du point de décomposition trop élevé de l'acide, mais on peut la réaliser facilement en chauffant celui-ci au sein d'une base tertiaire, telle que la quinoléine.

» Dans ces conditions le dégagement d'acide carbonique se manifeste dès 165°, il est très vif à 170°.

» Il est préférable, en vue de l'isolement du produit formé, de remplacer la quinoléine par la pyridine en opérant, bien entendu, en tubes scellés; on chauffe entre 170° et 180°.

» La pyridine en excès est chassée par évaporation dans le vide à froid, le résidu est cristallisé dans le benzène bouillant.

» L'acétylfurfuramine forme des paillettes fusibles à 112°; elle est très soluble dans tous les solvants organiques, sauf le benzène dans lequel elle n'est que peu soluble à froid, et la ligroïne, soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide.

» Je n'ai jamais pu obtenir ce corps complètement incolore malgré des cristallisations répétées, il conserve toujours une légère teinte jaune; d'ailleurs, au cours de ces cristallisations, il se résinifie en partie.

» L'acétylfurfuramine est décomposée par les alcalis et par les acides minéraux; dans les deux cas, il y a formation d'ammoniaque. »

## CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du trichlorure de phosphore sur la glycérine.* Note de M. **P. Carré**, présentée par M. H. Moissan.

« MM. Lumière et F. Perrin [1] ont indiqué la réaction suivante, du trichlorure de phosphore sur la glycérine :

$$PCl^3 + C^3H^5(OH)^3 = P(OH)^2.O.C^3H^5(OH)^2 + 3HCl,$$

équation dans laquelle il a sans doute été oublié $2^{mol}$ d'eau au premier membre, car l'obtention de cet éther phosphoreux à partir du trichlorure de phosphore et de la glycérine, avec élimination de $3^{mol}$ d'acide chlorhydrique, ne peut s'expliquer qu'en admettant tout d'abord la réaction

$$PCl^3 + C^3H^5(OH)^3 = P.O^3.C^3H^5 + 3HCl$$

et l'action ultérieure de l'eau qui donnerait

$$PO^3C^3H^5 + 2H^2O = P(OH)^2.O.C^3H^5(OH)^2.$$

La même étude m'a conduit à des composés différents, et ne m'a pas

(1) *Comptes rendus*, 21 octobre 1901.

fourni l'acide glycérophosphoreux déjà obtenu ([1]) par action directe de l'acide phosphoreux sur la glycérine.

» Le trichlorure de phosphore ($1^{mol}$) versé peu à peu sur la glycérine anhydre ($1^{mol}$) donne naissance à un vif dégagement d'acide chlorhydrique. Le départ d'acide chlorhydrique est compris entre $2^{mol}$ et $3^{mol}$ et est d'autant plus élevé que la température de réaction est plus basse. On évite très facilement une trop forte élévation de température, en utilisant une solution éthérée de trichlorure. On ne peut cependant descendre au-dessous d'une certaine limite (30°-35°), car le trichlorure de phosphore ne réagit plus sur la glycérine. Le produit brut de la réaction est maintenu dans le vide à 100° en présence d'un alcali, afin d'enlever tout l'acide chlorhydrique formé. Repris par l'eau, il ne renferme plus de chlore, directement décelable à l'azotate d'argent. Mais, après saponification par un alcali, on retrouve la quantité de chlore non éliminée à l'état d'acide chlorhydrique.

» Les éthers phosphoreux formés sont saponifiés par une courte ébullition ($\frac{1}{4}$ d'heure) de leur solution aqueuse. L'acide phosphoreux est éliminé à l'état de sel de baryum insoluble, et la liqueur filtrée, évaporée au bain-marie. Le résidu repris par l'alcool et soumis à la distillation fractionnée fournit la monochlorhydrine $\alpha$ de la glycérine $CH^2OH - CHOH - CH^2Cl$.

» Je n'ai pas constaté la présence de monochlorhydrine $\beta$. La réaction du trichlorure de phosphore sur la glycérine doit donc fournir à la fois un éther phosphoreux de la glycérine et un éther phosphoreux de la monochlorhydrine $\alpha$ de la glycérine.

» Le produit brut de la réaction repris par l'eau est monoacide à l'hélianthine et à la phtaléine, et par ce dosage alcalimétrique on retrouve la totalité du phosphore renfermé dans le mélange. L'ébullition avec un excès de liqueur titrée exige, au virage à la phtaléine, le double de l'alcali nécessaire pour neutraliser le produit à froid, plus une certaine quantité correspondant précisément au chlore fixé sur la glycérine; ce qui est une vérification des déterminations précédentes.

» Afin de déterminer le mode d'action de l'eau sur les éthers formés, j'ai préparé les sels de calcium et de baryum correspondants (il est préférable de faire les sels de calcium, la solubilité de certains sels minéraux de calcium dans l'alcool rend en effet la purification plus facile).

» Le mélange repris par l'eau, aussi froide que possible, est traité par le carbonate de chaux et la chaux, jusqu'à neutralité de la phtaléine; on filtre et précipite par l'alcool.

» Le sel obtenu est purifié par plusieurs précipitations à l'alcool, après lesquelles il ne renferme plus de chlore. Récemment précipité, il a l'aspect cristallin, mais se rassemble rapidement en une masse pâteuse. Il a été séché à 100° dans le vide. C'est un sel très soluble dans l'eau. Cette préparation m'a conduit une seule fois au sel $P^2O^4(C^3H^5OH)^2O^2Ca$, mais dans tous les autres cas, et cela malgré de nombreuses tentatives, j'ai toujours obtenu un composé répondant à la formule

$$P^2(OH)^2O^2.C^3H^5.OH.O^2Ca.$$

---

([1]) P. Carré, *Comptes rendus*, 21 novembre 1901.

» L'éther phosphoreux de la glycérine formé dans la réaction doit donc correspondre à la constitution $P^2O^6(C^3H^5)^2$. Ce composé donne tout d'abord avec l'eau :

$$P^2O^6(C^3H^5)^2 + 2H^2O = P^2(OH)^2O^4(C^3H^5OH)^2$$

et ce dernier corps, très instable, perd sous l'influence de l'eau une molécule de glycérine :

$$P^2(OH)^2O^4(C^3H^5OH)^2 + 2H^2O = C^3H^5(OH)^3 + P^2(OH)^4O^2C^3H^5OH.$$

» La liqueur alcoolique provenant de la précipitation du sel ci-dessus renferme à l'état de sel de calcium l'éther phosphoreux de la monochlorhydrine de la glycérine. Il a été précipité par addition d'acétone. Pour le purifier et éliminer le sel de l'éther fourni par la glycérine, on le reprend par l'alcool et le précipite de nouveau par l'acétone. On recommence ce traitement plusieurs fois et l'on obtient finalement le sel $[P.OH.O.C^3H^5.OH.Cl]^2O^2Ca$.

» L'analyse donne cependant toujours des chiffres un peu faibles en chlore, ce qui provient sans doute de la difficulté d'éliminer complètement le sel de calcium du premier éther.

» L'obtention de ce sel et les considérations ci-dessus nous conduisent à admettre pour l'éther phosphoreux de la monochlorhydrine formé primitivement la constitution $P.OH.O^2C^3H^5Cl$. Ce composé mis en solution aqueuse fixe $1^{mol}$ d'eau ;

$$P.OH.O^2C^3H^5Cl + H^2O = P.(OH)^2.O.C^3H^5.OH.Cl.$$

» La réaction du trichlorure de phosphore sur la glycérine peut donc être exprimée au moyen des deux équations suivantes :

$$2PCl^3 + 2C^3H^5(OH)^3 = 6HCl + P^2O^6(C^3H^5)^2,$$
$$PCl^3 + C^3H^5(OH)^3 = 2HCl + P.OH.O^2C^3H^5Cl.$$

» En résumé, le trichlorure de phosphore se comporte avec la glycérine de même façon qu'avec le glycol. Il fournit un éther phosphoreux de la glycérine $P^2O^6(C^3H^5)^2$ et un éther phosphoreux de la monochlorhydrine et de la glycérine $P.OH.O^2C^3H^5Cl$ ; lesquels sont immédiatement décomposés par l'eau froide pour donner les composés $P^2(OH)^4O^2C^3H^5OH$ et $P(OH)^2O.C^3H^5OHCl$, isolés à l'état de sels de calcium.

» Il est à remarquer que l'action du trichlorure de phosphore sur le glycol et la glycérine conduit à des éthers renfermant $2^{mol}$ d'acide phosphoreux pour $1^{mol}$ d'alcool polyatomique, alors que la réaction directe de l'acide sur ces alcools n'a jamais permis de fixer qu'une seule molécule d'acide sur $1^{mol}$ de glycol ou de glycérine. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrogène sulfuré sur la méthyléthylcétone* (butanone). Note de M. F. LETEUR, présentée par M. A. Ditte.

« En faisant réagir, à basse température, l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acétone ordinaire dans l'acide chlorhydrique concentré, Fromm et Baumann (*Berichte*, t. XXII, p. 1035) sont parvenus à remplacer l'oxygène par le soufre et ont obtenu un trimère de la propanethione qu'ils ont nommé *trithioacétone*. Il m'a paru intéressant d'essayer la même réaction sur la butanethione.

» J'ai été, toutefois, amené à modifier le procédé employé par ces savants pour les raisons suivantes : 1° la présence d'une certaine quantité d'eau ne peut que modérer ou entraver la réaction; 2° les cétones étant susceptibles de s'altérer sous l'influence de l'acide chlorhydrique, il pourrait être à craindre qu'on n'opérât en même temps sur les produits de leur décomposition.

» Pour éviter autant qu'il est possible ces inconvénients, j'ai opéré à très basse température et en l'absence de l'eau.

» Une quantité pesée de *méthyléthylcétone* (butanone) pure est introduite dans un matras d'essayeur de dimensions convenables et le tout placé dans un mélange de glace pilée et de chlorure de calcium cristallisé. Quand le thermomètre marque de — 28° à — 30° on fait passer un courant de HCl bien desséché.

» L'absorption du gaz chlorhydrique est immédiate et totale pendant un temps assez long, puis des fumées abondantes indiquent le point de saturation.

» Le matras pesé indique une augmentation de 15g pour 25g de butanone employée : un composé d'addition $CH^3 - C(OH)Cl - C^2H^5$ exigerait seulement 12g,5.

» On substitue alors au courant de HCl un courant de $H^2S$ desséché en maintenant toujours la température aux environs de — 30°. Pour les quantités indiquées, la réaction est terminée au bout de 7 heures.

» On laisse revenir lentement le matras à la température ordinaire et l'on constate la formation de deux couches de liquide : l'une incolore surnageant, la seconde fortement colorée en brun rougeâtre.

» Cette dernière, séparée par décantation, est fortement acide, presque totalement soluble dans l'eau et ne laisse déposer qu'une petite quantité d'un corps paraissant identique au liquide incolore. Celui-ci constitue une huile douée d'une odeur des plus désagréables et analogue à celle des mercaptans; elle ne se solidifie pas à — 30°.

» Traitée par un courant de vapeur d'eau, elle abandonne une petite quantité d'un corps huileux à odeur insupportable mais l'entraînement s'arrête bientôt et le résidu se colore légèrement en jaune ambré. Il est opaque, il possède une odeur désagréable, est un peu plus dense que l'eau et produit avec la plus grande facilité les phénomènes de Plateau.

» Décanté et abandonné dans le vide sec pendant plusieurs jours, il devient d'une limpidité parfaite et perd la presque totalité de son odeur qui est vraisemblablement due à une impureté.

» L'analyse a porté sur des portions encore fortement odorantes. Le dosage du soufre a été effectué par la méthode de Carius, l'action de l'acide azotique concentré sur ce corps est des plus violentes et une flamme se produit par le mélange en tube scellé des deux liquides. Une température de 150°, maintenue pendant 5 heures, suffit à sa décomposition complète. La combustion a été effectuée au moyen du chromate de plomb.

» Les nombres obtenus conduisent à la composition $(C^4H^8S)^x$, qui est celle de la butanethione ou d'un polymère.

» La décomposition de ce corps par la distillation sous la pression ordinaire ne permet pas de déterminer sa densité de vapeur. Sa grandeur moléculaire a été déduite de deux déterminations cryoscopiques effectuées dans le benzène; elles ont donné les nombres 241,1 et 245,6. La formule $(C^4H^8S)^3$ exigerait 264.

» On doit donc considérer ce corps comme un trimère de la butanethione encore inconnue.

» Cette substance ne se solidifie pas à −25°. Elle est de couleur ambrée, douée d'une faible odeur alliacée, presque totalement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95°, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène et l'acide acétique. Son poids spécifique est un peu supérieur à celui de l'eau.

» Distillée à la pression ordinaire, elle ne présente pas de point d'ébullition fixe et se décompose en donnant des liquides volatils et des matières goudronneuses.

» Sous pression réduite, à $175^{mm}$, il ne passe d'abord qu'une petite quantité d'un liquide rouge orangé et la température monte rapidement à 238°, où elle se maintient constante. Toutefois, par des distillations répétées, le liquide rouge paraît augmenter en forte proportion et il semble qu'il y ait là une véritable décomposition. Les produits qui en dérivent sont à l'étude. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur deux nouveaux carbures isomères du campholène et du camphène*. Note de MM. **L. Bouveault** et **G. Blanc**, présentée par M. A. Haller.

« Le but de ce travail était de préparer des carbures renfermant le groupement $=CH^2$, afin de pouvoir comparer leurs propriétés avec celles des carbures connus, campholène et camphène.

» 1° *Triméthyl*-1.1.2-*méthylène*-3-*cyclopentane :*

$$\begin{array}{ccc} & CH^3 \quad CH^3 & \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ CH^2 & \diagup \quad \diagdown & CH - CH^3 \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & C = CH^2 \end{array}$$

» Ce carbure a été obtenu par la série de réactions suivantes : le dihydro-β-aminocampholène ([1]), obtenu par réduction du nitrile isolauronolique, a été transformé en méthyliodure d'ammonium quaternaire, puis en hydrate. Cet hydrate, soumis à la distillation, se dédouble en le carbure cherché et en triméthylamine.

» *Iodure de triméthyldihydro*-β-*campholène-ammonium* $C^8H^{15}CH^2Az(CH^3)^3I$. — On l'obtient aisément en ajoutant successivement, à une solution dans l'alcool méthylique de dihydro-β-aminocampholène, les quantités théoriques d'iodure de méthyle et de potasse dissoutes également dans l'alcool méthylique. La première et la deuxième méthylation sont presque instantanées ; la troisième nécessite un chauffage de quelques minutes ; le méthyliodure peut être facilement séparé de l'iodure potassique par précipitation, au moyen d'une solution concentrée de carbonate de soude. Finalement, on le fait cristalliser dans l'eau ou dans l'alcool méthylique, solvants dans lesquels il est modérément soluble.

» Il forme de magnifiques cristaux, fusibles vers 270° avec décomposition.

» L'*hydrate* $C^8H^{15}CH^2Az(CH^3)^3.OH$ s'obtient par digestion du méthyliodure avec la quantité calculée d'oxyde d'argent.

» Il est extrêmement soluble dans l'eau et forme une masse blanche confusément cristallisée. Son chlorhydrate et son sulfate sont extrêmement solubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* $[C^8H^{15}.CH^2.Az(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$ est en aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau et l'alcool.

» *Triméthyl*-1.1.2-*méthylène*-3-*cyclopentane* $C^9H^{16}$. — L'hydrate d'ammonium précédent est relativement fort stable et ne se décompose que difficilement par la distillation. En outre le rendement en carbure $C^9H^{16}$ est mauvais ; à côté de la réaction principale, en effet, on a la réaction suivante :

$$C^8H^{15}CH^2.Az(CH^3)^3OH = CH^3OH + C^8H^{15}CH^2Az(CH^3)^2$$

on sépare la base tertiaire du carbure par agitation avec l'acide sulfurique étendu.

» La base tertiaire peut être à nouveau convertie en iodure d'ammonium quaternaire et ce dernier en oxyde qui est soumis à la distillation.

» Le *triméthyl*-1.1.2-*méthylène*-3-*cyclopentane* est un liquide mobile, d'odeur térébenthinée, bouillant à 138°-140° (le campholène bout à 134°). Il se résinifie au contact de l'air avec la plus grande facilité en donnant un produit transparent, presque solide. Soumis à l'action de l'acide iodhydrique sec au sein de l'éther de pétrole, il ne fournit point de dérivé cristallisé comme le fait son isomère. La

---

([1]) G. Blanc, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 107.

constitution de ce nouveau carbure a été démontrée par oxydation. Cette dernière a été effectuée par le permanganate de potassium en milieu neutre ou légèrement alcalin d'abord, ensuite en milieu acide par l'acide sulfurique. L'entraînement par la vapeur d'eau fournit une cétone d'une odeur pénétrante de camphre et de menthe, dont l'oxime fond à 104°-105°, et qui, par comparaison, a été trouvée identique avec l'oxime de la 2.3.3-triméthylcyclopentanone de W.-A. Noyes (¹).

» On a donc bien

```
      CH³   CH³                                          CH³   CH³
         \ /                                                \ /
          C                                                  C
  CH² /      \ CH — CH³                              CH² /      \ CH — CH³
     |        |             + O⁴ = H²O + CO² +          |        |
  CH² |______| C = CH²                               CH² |______| CO
```

» La base tertiaire que l'on obtient concurremment avec le carbure ci-dessus décrit est un liquide mobile, d'odeur de poisson, bouillant à 191°-192°. Son *chlorhydrate* $C^8H^{15}CH^2Az(CH^3)^2ClH$ est très soluble dans l'eau et l'alcool; il cristallise dans l'acétone en petits prismes fondant à 166°-167°. Le *chloroplatinate* est en aiguilles rouge orangé, fondant à 162°-163° avec décomposition.

» *Triméthyl-1.1.5-éthène-2-cyclopenthène-4.5* :

```
                      CH³
                       |
                       C
                     //|
                   //  |
                 //    |
            CH //      |           CH²
              |        |            |
              |  CH³ — C — CH³      ||
              |        |            |
           CH³ \       |           / CH
                 \     |         /
                   \   |       /
                     \ |     /
                       CH
```

» Ce carbure, isomère du camphène, s'obtient comme le précédent, mais en partant de l'α-camphylamine, produit de réduction du nitrite α-campholénique. L'*iodure d'ammonium quaternaire* correspondant $C^8H^{13}CH^2.CH^2Az(CH^3)^3I$ est en beaux prismes peu solubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool, fusibles à 285° avec décomposition. Le *chlorhydrate* est incristallisable, le *chloroplatinate* est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, noircissant vers 125° sans fondre.

» Le carbure $C^{10}H^{16}$ est un liquide mobile, d'odeur de camphène, bouillant à 157°-158°. La petite quantité que nous en avons obtenue ne nous a pas permis d'en faire une étude approfondie. La base tertiaire qui s'obtient en même temps que lui,

---

(¹) W.-A. Noyes, *Am. chem. Journ.*

$C^8H^{13}CH^2.CH^2Az(CH^3)^2$ est un liquide à odeur de poisson, bouillant à 215°. Le *chlorhydrate* de cette base cristallise bien dans l'acétone en petites écailles ne fondant pas sans décomposition. Le *chloroplatinate* est peu soluble dans l'eau et constitue de petites aiguilles jaune orangé, ne fondant pas sans décomposition. »

## CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide 2.2-diméthylglutarique.* Note de M. E.-E. Blaise, présentée par M. A. Haller.

« Dans un travail antérieur, j'ai montré que la méthylation du glutaconate d'éthyle donne un mélange d'acides, parmi lesquels l'acide 2.2-diméthylglutaconique. Dans le but d'arriver à réaliser la synthèse de l'acide 2.2-diméthylglutarique, je me suis occupé de l'hydrogénation de cet acide.

» Lorsqu'on fait bouillir de l'acide 2.2-diméthylglutaconique avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127°, pendant 12 heures, on constate qu'il ne se produit pas d'hydrogénation sensible, la plus grande partie de l'acide restant inaltérée, tandis qu'une faible quantité est transformée en un acide iododiméthylglutarique, par fixation d'acide iodhydrique. Ce fait explique comment la réduction de l'acide diméthylglutaconique brut de méthylation, dans les mêmes conditions, ne m'a pas fourni d'acide 2.2-diméthylglutarique en quantité appréciable. Si l'on cherche à déterminer l'hydrogénation en opérant à une température plus élevée, 175° par exemple, il y a destruction presque complète de l'acide glutaconique. L'acide iodhydrique de densité 1,96 ne m'a pas donné de résultats plus favorables.

» J'ai alors cherché à effectuer une réduction indirecte par fixation d'acide iodhydrique sur l'acide 2.2-diméthylglutaconique, puis hydrogénation du dérivé iodé. La fixation de l'acide iodhydrique sur l'acide glutaconique se produit quantitativement lorsqu'on chauffe ce dernier avec de l'acide iodhydrique de densité 1,96, au bain-marie, pendant 1 heure. Après refroidissement à 0°, essorage et lavage avec de l'eau glacée, on obtient l'acide 2.2-diméthyliodoglutarique. Cet acide, très peu soluble dans l'eau froide, presque insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole, et moyennement soluble dans l'éther, se laisse aisément purifier par recristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, après dessiccation dans le vide. Il fond à 168°, en se décomposant.

» L'acide 2.2-diméthyliodoglutarique est peu stable et se décompose par simple ébullition avec l'eau; la décomposition est accompagnée d'un dégagement abondant d'anhydride carbonique. La décomposition ayant été effectuée sur le sel neutre de sodium, en solution aqueuse, j'ai pu isoler

deux corps, l'un neutre et l'autre acide. Le corps neutre est une lactone de formule $C^6H^{10}O^2$ et le corps acide constitue l'acide non saturé correspondant à la lactone. En effet, cet acide qui répond à la formule $C^6H^{10}O^2$, traité par l'acide sulfurique étendu d'eau, suivant la méthode de Fittig, se transforme quantitativement en la lactone. Celle-ci est donc l'olide de l'acide 2.2-diméthylbutanol-4-oïque-1, l'acide non saturé correspondant n'étant autre que l'acide 2.2-diméthylisocrotonique ([1]). Conformément aux travaux de Semenow ([2]), l'atome d'iode doit être en position 3 dans l'acide diméthyliodoglutarique et la décomposition de cet acide par ébullition avec l'eau s'effectue d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{c} (CH^3)^2{>}C - CO^2H \\ | \\ I - CH \\ | \\ CH^2 - CO^2H \end{array} = HI + CO^2 + \begin{array}{c} (CH^3)^2{>}C - CO^2H \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} \left( \text{ou} \quad \begin{array}{c} (CH^3)^2{>}C \text{———} CO \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 \qquad | \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2 - O \end{array} \right).$$

La diméthylbutanolide, isomère avec l'isocaprolactone, constitue un liquide incolore, à odeur caractéristique, bouillant à 202°-203°. L'acide diméthylisocrotonique est liquide, possède une odeur qui rappelle celle de l'acide caproïque, et bout à 111°-112° sous 22$^{mm}$. Chauffé avec l'aniline, cet acide donne une anilide presque insoluble dans l'éther de pétrole et peu soluble dans l'éther d'où elle cristallise en aiguilles prismatiques fusibles à 106°. Le point de fusion de cette anilide, ainsi que d'autres propriétés, différencient complètement l'acide diméthylisocrotonique vrai de l'acide auquel M. Bouveault a donné ce nom ([3]) et dont l'anilide, facilement soluble dans l'éther, cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles fusibles à 81°-82°. L'acide obtenu par M. Bouveault possède, en réalité, une autre constitution.

» L'acide 2-2 diméthyl-3-iodoglutarique m'a permis de réaliser la synthèse de l'acide 2-2-diméthylglutarique dans d'excellentes conditions de rendement. L'hydrogénation a été effectuée au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, en milieu hydroacétique. Après évaporation à sec et épuisement à l'éther, on obtient un résidu fortement coloré en brun par de l'iode et

---

([1]) Cf. Perkin, *Chem. Soc.*, t. LXXXI, p. 256.
([2]) *C. Blatt*, 1899, t. I, p. 1070, et t. II, p. 28.
([3]) *Bull. Soc. ch.*, t. XXXI, p. 1062.

d'où l'on élimine complètement l'iode par addition de sulfate de cuivre et saturation au moyen de l'acide sulfureux. Ce procédé, très rapide, m'a donné d'excellents résultats. La liqueur filtrée et concentrée a été épuisée à l'éther et l'évaporation du dissolvant a donné l'acide diméthylglutarique. Cet acide était assez pur pour cristalliser immédiatement. Cependant, il a été transformé en anhydride par distillation avec de l'anhydride acétique et l'anhydride a été purifié lui-même par deux cristallisations dans un mélange d'éther absolu et d'éther de pétrole. L'anhydride pur fond à 38°. Hydraté par ébullition avec de l'eau, il donne l'acide diméthylglutarique qu'on a fait recristalliser deux fois dans le benzène. Cet acide, parfaitement pur, fond à 84°, je ne saurais donc admettre le point de fusion de 90° indiqué par M. Perkin jun. et Alice E. Smith dans un récent Mémoire sur le même sujet (¹). J'ai d'ailleurs observé le même point de fusion de 84° sur l'acide diméthylglutarique obtenu par oxydation de l'acide isolauronolique et purifié spécialement. Enfin, j'ai préparé également l'acide phénylamidé et l'anilide de l'acide diméthylglutarique synthétique. Ces dérivés fondent respectivement à 144° et 120°. Il y a donc identité complète entre l'acide 2-2-diméthylglutarique synthétique et l'acide diméthylglutarique qu'on obtient par oxydation des dérivés du camphre. Le rendement en acide synthétique pur atteint 75 pour 100 du rendement théorique. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide formique atmosphérique.* Note de M. **H. Henriet**, présentée par M. A. Haller.

« Dans une précédente Note (²), j'ai montré qu'il semblait exister dans l'air un corps gazeux formé par l'union d'une base azotée et d'un acide qui paraissait être l'acide formique.

» Depuis, j'ai pu caractériser complètement cet acide en opérant de la manière suivante :

» Dans un ballon de verre de 4 à 5 litres, entouré continuellement d'eau froide, on fait arriver un mélange de vapeur d'eau et d'air atmosphérique préalablement filtré sur une colonne de laine de verre de 1ᵐ de longueur. La vapeur d'eau provient d'un ballon tout en verre, d'un litre de capacité, rempli aux deux tiers d'eau distillée et dont le col est muni d'un tube ascendant réuni à une des branches d'un tube de verre

(¹) *Chem. Soc.*, t. LXXXIII, p. 8.
(²) *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 101.

en T; la seconde branche de ce tube amène l'air et la troisième fait pénétrer au centre du ballon refroidi le mélange de gaz et de vapeur. On fait circuler l'air dans l'appareil à raison de 3 litres à l'heure [1].

» Le produit liquide de la condensation est parfaitement neutre et possède toutes les propriétés des formiates (réduction du nitrate d'argent à l'ébullition, des sels d'or, du permanganate de potassium en solution alcaline; transformation à chaud du bichlorure de mercure en calomel; coloration rougeâtre d'une solution très étendue de perchlorure de fer neutre).

» Pour extraire l'acide formique, on concentre et l'on évapore à sec au bain-marie le liquide condensé, en présence de soude chimiquement pure. Le résidu repris par l'eau est ensuite distillé avec un excès d'acide sulfurique pur, dans un courant de vapeur d'eau. Après distillation, on obtient un liquide acide doué de l'odeur caractéristique et des propriétés de l'acide formique.

» Afin d'éliminer toute matière organique et tout corps étranger, ce liquide est distillé deux fois dans les mêmes conditions, puis saturé par un léger excès d'eau de baryte. Le sel obtenu est évaporé à sec, repris par l'eau, filtré et finalement évaporé dans un creuset de platine taré.

» Après dessiccation dans une étuve à 150°, on le pèse et on le calcine. Si l'on a soin de faire la calcination très lentement, on constate que le sel noircit, se boursoufle et laisse un résidu parfaitement blanc, entièrement constitué par du carbonate de baryum dont on vérifie la composition en le transformant en chlorure.

» Voici les poids que j'ai obtenus au cours de ces diverses opérations, ainsi que les poids théoriques que fournirait du formiate de baryum pur, soumis aux mêmes manipulations.

| | Trouvé. | Calculé. |
|---|---|---|
| | mg | mg |
| Poids de matière | 51,3 | » |
| Après calcination (en $CO^3Ba$) | 44,5 | 44,5 |
| Après transformation en $BaCl^2$ | 47,6 | 47,1 |

» Le sel obtenu correspond donc au formiate de baryum et l'acide extrait de l'air atmosphérique est bien l'acide formique.

» On retrouve aisément cet acide dans les eaux météoriques et particulièrement dans celles qui proviennent de la condensation des brouillards, d'où on peut l'extraire par le procédé qui vient d'être décrit.

» Enfin, j'ai également pu isoler l'acide formique des gaz du sol, en employant un procédé spécial. Il est possible d'après cela que l'origine de ce corps soit tellurique et qu'il provienne de l'oxydation des matières organiques enfouies dans le sol.

---

(1) Tous les joints sont assurés au moyen de bagues de caoutchouc, après avoir mis en contact les extrémités des tubes de verre préalablement rodées.

Le ballon où a lieu la condensation est fermé par un bouchon de caoutchouc ayant bouilli 4 heures dans une lessive de potasse, dans l'eau distillée et dans une dissolution de nitrate d'argent, puis enfin deux heures dans l'eau distillée, après avoir été exposé au soleil.

» Pas plus dans l'air et les eaux météoriques que dans les gaz du sol, cet acide n'existe à l'état libre, car les liquides qui le contiennent sont toujours neutres. Il est en effet combiné à une base azotée que j'étudie actuellement. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Distribution de quelques substances organiques dans le géranium*. Note de MM. **E. Charabot** et **G. Laloue**, présentée par M. Haller.

« Avant de pouvoir entreprendre, à un point de vue général, l'étude de la formation et de l'évolution chez les plantes des substances organiques possédant telle ou telle fonction chimique, il importe de connaître leur distribution. C'est ainsi que les recherches sur l'éthérification des alcools et leur transformation en aldéhydes ou en cétones ont pu subir une orientation rationnelle, une fois connus les organes qui sont les sièges des réactions chimiques produisant ces phénomènes. Pour se faire une idée de l'importance de la question relative à la répartition des substances entre les diverses parties de la plante, il suffira de se reporter aux résultats obtenus dans cette voie par MM. Berthelot et André (Berthelot, *Chimie végétale et agricole*).

» La distribution des composés odorants dans le géranium (*Pelargonium odoratissimum*) présente un intérêt tout particulier en ce sens que cette plante produit des fleurs dénuées de parfum, tandis que ses feuilles exhalent une odeur très pénétrante.

» Le 2 octobre 1902, nous avons prélevé un pied de géranium pour l'analyse. Il pesait $5^{kg}$. Nous avons pesé séparément, à l'état frais et après dessiccation à 105°, les feuilles, les tiges et les pétioles. Voici les résultats que nous avons obtenus :

| | | | | En centièmes. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Poids frais. | Matière sèche. | Eau. | Matière sèche. | Eau. |
| | gr | gr | gr | Pour 100. | Pour 100. |
| Racines.......... | 145 | 49 | 96 | 33,8 | 66,2 |
| Feuilles........... | 1835 | 400 | 1435 | 21,8 | 78,2 |
| Tiges et pétioles.... | 3020 | 500 | 2520 | 16,5 | 83,5 |
| Plante entière...... | 5000 | 949 | 4051 | 19,0 | 81,0 |

» Les tiges, dans lesquelles circulent les liquides végétaux, sont les organes les plus riches en eau.

» *Acidité volatile.* — Le dosage des acides volatils a été effectué le même jour, successivement à 9 heures du matin et à 2 heures du soir. Ainsi que le montre le Tableau ci-dessous dans lequel se trouvent consignés les résultats obtenus, ces résultats ne

présentent pas des différences notables. Ils semblent, cependant, accuser une légère augmentation de l'acidité volatile pendant le jour.

*Nombre de centimètres cubes de potasse $\frac{1}{50}$ normale correspondant aux acides volatils contenus dans* 100g *des divers organes :*

| | frais. | | | secs. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 9h du matin. | 2h du soir. | Moyenne. | 9h du matin. | 2h du soir. | Moyenne. |
| | cm³ | cm³ | cm³ | cm³ | cm³ | cm³ |
| Feuilles..... | 21,25 | 21,5 | 21,4 | 97,5 | 98,7 | 98,1 |
| Pétioles..... | 15,2 | 16,1 | 15,65 | 92,1 | 97,7 | 94,9 |
| Tiges....... | 10,2 | 11,2 | 10,7 | 61,8 | 67,8 | 64,8 |

» On voit que *l'acidité volatile diminue lorsqu'on va de la feuille vers la tige.*

» *Composés terpéniques.* — Une coupe de 200kg de géranium exempt de racines a fourni 78kg,9 de feuilles et 113kg,3 de tiges et pétioles (la perte de poids subie par les plantes pendant le triage a donc été d'environ 4 pour 100).

» Les feuilles d'une part, les tiges et les pétioles d'autre part, ont été soumis séparément à la distillation avec la vapeur d'eau. Les 78kg,9 de feuilles ont fourni directement 130g d'essence pendant que l'on a recueilli 130l d'eau. Celle-ci, agitée avec de l'éther de pétrole, a abandonné à ce dissolvant 25g d'huile essentielle, ce qui porte à 155g le poids d'essence contenu dans 78kg,9 de feuilles. En distillant de même les tiges et les pétioles, nous n'avons pu isoler aucune trace d'huile essentielle, même en épuisant au moyen de l'éther de pétrole les eaux recueillies. L'opération avait cependant porté sur 113kg de tiges et pétioles.

» Ce résultat présente un intérêt. Il montre, en effet, que *les composés terpéniques du géranium se trouvent entièrement localisés dans la feuille.* Nous voyons là l'explication physiologique de ce fait que les fleurs de géranium sont dénuées de parfum; la matière odorante, élaborée par la feuille, ne peut arriver jusqu'à la fleur, puisqu'elle ne traverse ni le pétiole ni la tige.

» Il était assez curieux d'examiner comparativement la composition de l'huile essentielle recueillie par simple décantation et la composition de l'huile essentielle contenue dans l'eau à l'état de dissolution. Aussi donnons-nous ci-dessous les résultats de l'analyse de ces deux essences :

| | | Huile essentielle | |
|---|---|---|---|
| | | obtenue par décantation. | extraite de l'eau. |
| Densité à 15° | | 0,8979 | 0,8930 |
| Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$) | | —11°,02′ | — 5°,13′ |
| Coefficient de neutralisation | | 47 | 16,5 |
| Coefficient de saponification correspondant aux éthers. | | 16,6 | 6,7 |
| Éthers (calculés en tiglate de géranyle) | | 7,0 % | 2,8 % |
| Alcool total (calculé en $C^{10}H^{20}O$) | | 70,7 » | 77,5 » |
| Rhodinol | | 37,5 » | 30,6 » |
| Géraniol (par différence) | | 33,2 » | 46,9 » |
| Composition de la portion alcoolique. | Rhodinol..... | 53,0 » | 39,4 » |
| | Géraniol ..... | 47,0 » | 60,6 » |

» En agitant avec une solution de sulfite de sodium et de bicarbonate de sodium l'huile essentielle extraite de l'eau, nous avons pu isoler une petite quantité d'aldéhyde qui a été identifiée avec le *citral* par les méthodes habituelles.

» *Conclusions.* — Il résulte de cette étude que, *chez le géranium, l'acidité volatile diminue lorsqu'on va de la feuille vers la tige. En outre, les composés terpéniques du géranium se trouvent entièrement localisés dans la feuille.*

» Sachant maintenant que ces composés sont produits par la feuille et ne circulent pas à travers les pétioles et les tiges, on comprend parfaitement que les fleurs de géranium ne soient pas odorantes. Il y a là un commencement de justification de l'hypothèse qui consiste à admettre que les huiles essentielles, ou tout au moins les substances dont elles dérivent immédiatement, sont formées dans les organes chlorophylliens et distribuées ensuite dans les autres parties de la plante où elles subissent des transformations plus ou moins profondes. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Observations sur l'acide phénylglycolique.* Note de M. **Œchsner de Coninck**, présentée par M. A. Haller.

« J'ai montré récemment (*Comptes rendus*, séance du 30 mars) qu'en chauffant de l'acide phénylglycolique en présence d'un excès d'acide sulfurique ou de glycérine, on obtenait de petites quantités d'anhydride carbonique. La réaction de $SO^4H^2$ sur l'acide phénylglycolique a été étudiée par Laurent, qui annonce avoir obtenu de l'oxyde de carbone.

» En reprenant l'étude de cette réaction, j'ai remarqué qu'il se formait toujours un peu de $CO^2$, à côté de CO et j'en ai conclu que l'acide phénylglycolique subissait simultanément les deux modes de dédoublement suivants :

(*a*) $C^6H^5 - CHOH - CO^2H = C^6H^5 - CHO + CO^2 + H^2$

(*b*) $C^6H^5 - CHOH - CO^2H = C^6H^5 - CHO + CO + H^2O.$

» Dans mes expériences, même en présence d'un très grand excès d'acide sulfurique et malgré la température, l'aldéhyde benzoïque ne s'est pas conjuguée.

» J'ai voulu vérifier le dédoublement que je viens de formuler, en soumettant l'acide phénylglycolique à une pyrogénation méthodique, au contact de la pierre ponce. Les expériences ont fourni un résultat constant : il se dégage à la fois CO et $CO^2$.

» Enfin, j'ai étudié la marche de la décomposition de l'acide phénylglycolique, en chauffant celui-ci au bain d'huile. L'acide subit à $+ 117^o$-$118^o$ la fusion aqueuse; lorsqu'il a été préalablement desséché, il fond à $+ 132$-$133^o$. Au-dessus de cette température, il se sublime partiellement sous la forme d'un enduit blanc, translucide, laissant

passer une lumière légèrement bleuâtre. Vers 185°-190°, il constitue un liquide limpide et mobile; vers 210° il entre en ébullition, et émet quelques bulles gazeuses. Vers 220°, apparaissent les produits de décomposition, à savoir CO et $CO^2$. A 225°, la décomposition se fait avec soubresauts; à 230°-235° le dégagement gazeux s'accentue; de 235° à 245°, il devient très régulier.

» Le résidu de cette pyrogénation est une masse visqueuse jaune transparente, qui devient, par le refroidissement, solide, mais de consistance molle et élastique, tout en conservant sa transparence; elle possède l'odeur d'amandes amères, et constitue sans doute un produit de polymérisation de l'aldéhyde benzoïque. De fait, si on la soumet à l'action progressive de la chaleur, elle émet des gouttes *liquides*, qui présentent les propriétés principales de l'aldéhyde benzoïque.

» *Réaction nouvelle de l'acide phénylglycolique.* — On dissout un peu de cet acide dans l'eau distillée, on ajoute un volume égal de $SO^4H^2$ concentré, puis, au bout de quelques instants, un second volume égal de $SO^4H^2$. La masse s'échauffe beaucoup, et il se développe dans le fond du ballon une très belle coloration violette qui vire peu à peu au brun; en même temps, on perçoit nettement l'odeur d'amandes amères. Il se forme deux couches; celle qui surnage est d'abord incolore, puis elle se trouble et prend un aspect laiteux en devenant jaunâtre.

» L'acide sélénique ne donne aucune réaction du même genre. Si l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique concentré à une solution aqueuse d'acide phénylglycolique, qu'on laisse reposer puis qu'on chauffe à plusieurs reprises, il ne se produit aucune coloration. Mais peu à peu la liqueur devient opalescente, et prend l'odeur d'amandes amères. Finalement, on y peut déceler la présence d'une très petite quantité d'acide benzoïque. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure d'iode sur les matières albuminoïdes et sur les bases organiques azotées.* Note de M. A. **Mouneyrat**, présentée par M. A. Gautier.

« Ayant eu l'occasion de faire agir simultanément sur les matières albuminoïdes le brome et l'iode, et cela dans les proportions où ces deux éléments existent dans le protobromure d'iode (BrI), j'ai constaté que ce réactif précipite les matières albuminoïdes de leurs solutions aqueuses pour donner des combinaisons bromiodées, insolubles, de couleur jaune orangé ou jaune brunâtre.

» Afin de déterminer le noyau qui, dans cette molécule albuminoïde, fixe le bromure d'iode, j'ai été amené à étudier l'action de ce composé sur un très grand nombre de corps organiques azotés. C'est cette étude qui fait l'objet de la présente Note.

» 1. *Action sur les albumoses et les peptones.* — Si à une solution aqueuse de

peptones ou d'albumoses on ajoute un excès de bromure d'iode dissous dans un peu d'alcool, on obtient un abondant précipité jaunâtre de bromoiodopeptone ou de bromoiodalbumose. La liqueur, séparée par centrifugation ou filtration de ce précipité, neutralisée par la soude, ne donne plus la réaction de Piotrowski. Le bromure d'iode précipite donc complètement de leur solution aqueuse les albumoses et les peptones.

» 2. *Action sur les acides amidés.* — Le bromure d'iode ne semble pas se combiner avec les acides amidés; le glycocolle, l'alanine, la leucine, l'asparagine, la tyrosine, en solutions aqueuses à l'état de chlorhydrates, ne m'ont donné aucune combinaison double avec précipité jaune.

» 3. *Action sur la pyridine.* — La pyridine est complètement précipitée de ses solutions alcooliques ou aqueuses par le bromure d'iode. On obtient ainsi une très belle combinaison de couleur jaune d'or qui, après cristallisation, dans la benzine ou dans l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 115°-117° et répondant à la formule $C^5H^5.Az.BrI$.

» C'est un produit d'addition, car déjà à froid et sous l'influence d'un excès de potasse, il régénère la pyridine. Avec l'acide bromhydrique il donne un bromhydrate :

$$C^5H^5AzBrI, HBr.$$

Broyé dans un mortier avec un excès d'ammoniaque aqueuse il se transforme en un corps noir, explosif sous l'influence du choc, ayant pour composition, $C^5H^5AzIAzH^2$.

» 4. *Action sur la quinoléine.* — Avec la quinoléine on obtient une bromoiodoquinoléine $C^9H^7AzBrI$, fondant à 138°-140° et jouissant de propriétés analogues à la bromoiodopyridine.

» 5. *Action sur les alcaloïdes.* — Le bromure d'iode se combine également avec un très grand nombre d'alcaloïdes pour donner des produits d'addition jaunes, ou jaune brunâtre, insolubles dans l'eau. J'ai obtenu une combinaison avec la thébaïne, la morphine, la codéine, la narcéine, la brucine, la strychnine, la quinine, la cinchonine. Avec le sulfate de quinine en solution alcoolique on obtient une combinaison répondant à la formule $(C^{20}H^{24}Az^2O^2, SO^4H^2)^2Br^4I^4$, se décomposant sans fondre à 125°.

» Avec la théobromine, la caféine et en opérant comme précédemment je n'ai pas eu de combinaison bromoiodée.

» Dittmar (*D. ch. G.*, t. XVIII, p. 1612), se plaçant dans des conditions différentes de celles que je viens de signaler, a préparé, par l'action du chlorure d'iode sur la pyridine, la quinoléine et un certain nombre d'alcaloïdes, des composés analogues à ceux que j'ai obtenus au moyen du bromure d'iode. Cet auteur, après une étude évidemment incomplète de cette réaction, a cru pouvoir en conclure que tous les alcaloïdes qui donnent avec le chlorure d'iode un produit d'addition chloroiodé renferment nécessairement un ou plusieurs noyaux pyridiques dans leur molécule.

» Or j'ai trouvé que d'autres bases, notamment l'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4$, qui ne renferme certainement pas de noyau pyridique dans sa

molécule, donne avec le chlorure et le bromure d'iode de très belles combinaisons répondant aux formules suivantes $C^6H^{12}Az^4Br^2I^2$ et $C^6H^{12}B^4Cl^2I^2$. Ce sont là de très beaux corps jaunes, à peu près insolubles dans l'eau et la plupart des dissolvants neutres.

» Les bases organiques azotées qui donnent avec le chlorure ou avec le bromure d'iode des produits d'addition ne renferment donc pas nécessairement de noyau pyridique dans leur molécule. »

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la recherche de l'indoxyle dans les urines.* Note de M. L. Maillard, présentée par M. Armand Gautier.

« Le dernier numéro des *Comptes rendus* contient une Note de M. J. Gnezda (1), au sujet de laquelle je dois présenter quelques remarques :

» 1° M. Gnezda signale comme une observation intéressante la formation d'indirubine par l'indoxyle en présence d'urobiline chlorhydrique. Or, ce n'est qu'un cas particulier de la loi générale que j'ai découverte il y a plus de deux ans (2), d'après laquelle l'oxydation de l'indoxyle, en présence de matières étrangères capables de la retarder, aboutit à l'indirubine. J'ai donné l'explication complète du phénomène (3). L'urobiline n'a ici aucune action spécifique, car on peut reproduire les faits en réglant l'oxydation, sur des urines débarrassées d'urobiline par le sous-acétate de plomb, et même sur des solutions pures d'indoxylsulfate cristallisé.

» 2° J'ai signalé déjà (4) l'entrave apportée à la recherche de l'indoxyle « par la » présence de substances précipitables par les sels de plomb, parmi lesquelles les ma- » tières colorantes jaunes ou orangées semblent jouer un rôle prépondérant. » Je me suis abstenu avec grand soin de prononcer le mot *urobiline* qui n'a pas encore, je crois, de sens suffisamment précis. M. Gnezda n'a pas cru devoir imiter cette réserve, et je le regrette, car la matière employée par lui sous le nom de *urobiline* n'est qu'un mélange complexe contenant des phénols et leurs produits d'oxydation, des acides et oxyacides aromatiques, etc.

» 3° J'ai donné le moyen d'éviter à coup sûr l'erreur : il suffit de déféquer l'urine au sous-acétate.

» 4° Que l'urine ait été déféquée ou non, j'ai toujours soin de laver à fond le chloroforme, d'abord à l'eau, puis à l'eau alcaline. J'insiste beaucoup sur cette précaution élémentaire (5), dont l'oubli est cependant la principale cause des erreurs commises au

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1406.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 990; t. CXXXIV, p. 470.
(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 535.
(4) *Bull. Soc. chim.*, t. XXIX, p. 539.
(5) Voir L. Maillard, *Comptes rendus Soc. biol.*, t. LV, p. 696.

sujet des couleurs urinaires. Le chloroforme en milieu acide entraîne, en effet, non seulement les couleurs indoxyliques, mais aussi une foule de corps, phénols, acides, urobilines ou urochromes, bilirubine, etc., dont la coloration, généralement jaune, est complémentaire de celle de l'indigotine et la masque facilement. Le lavage alcalin en débarrasse le chloroforme.

» 5° Il ne s'agit point, comme le pense M. Gnezda, de la *décomposition* d'un composé par la potasse concentrée, mais d'un simple *lavage* pour lequel j'emploie la soude au *millième*.

» 6° Pour la recherche de l'indoxyle, il est préférable de renoncer complètement au chlorure ferrique qui oxyde en isatine une partie notable de l'indigotine ou de l'indirubine, et de s'en tenir à l'acide chlorhydrique pur. Quant aux hypochlorites, leur emploi brutal n'est plus qu'un souvenir.

» 7° Rien ne s'oppose *a priori* à ce qu'il existe réellement une combinaison d'urobiline et d'indigo, dont la découverte serait en effet fort intéressante. Mais il est nécessaire que M. Gnezda, *après avoir défini ce qu'il entend par urobiline,* indique les circonstances de formation du composé et en décrive les principales propriétés. »

HISTOLOGIE. — *Sur quelques particularités observées dans les tubes rénaux du Barbeau* (Barbus fluviatilis *Agass.*). Note de M. **J. Audigé**, présentée par M. Alfred Giard.

« Les coupes du rein du Barbeau commun (*Barbus fluviatilis* Agass.) présentent fréquemment une disposition intéressante, caractérisée essentiellement par les faits suivants :

» Dans les tubes contournés, en certains endroits, il existe une véritable infiltration de petits éléments cellulaires, à gros noyau unique, prenant avec intensité les couleurs basiques d'aniline. Cette infiltration coïncide avec un état de dégénérescence prononcé des cellules du tube.

» En effet, les coupes pratiquées sur le rein de ces animaux montrent que les cellules épithéliales des tubes contournés envahis par l'infiltration, perdent fréquemment leur réceptivité normale aux couleurs. Le noyau se teint mal, semble ratatiné. Le cytoplasme ne montre plus sa structure; les colorants l'imprègnent d'une manière diffuse; des granulations de chromatine parsèment sa masse. La bordure en brosse disparaît. Parfois la cellule fait hernie dans la lumière du tube. Enfin, phénomène capital, on peut noter des espaces clairs correspondant à la disparition d'éléments normaux du tube. Ces espaces clairs forment, pour ainsi dire, des galeries cheminant entre les cellules restées visibles. C'est dans ces espaces que l'on trouve, du moins en règle, un, deux et parfois trois éléments cellulaires représentés par un gros noyau rond, très fortement coloré. On pourrait objecter que parfois, sur les coupes, il existe des espaces clairs sans que l'on y aperçoive d'éléments infiltrés. Mais la chose est exceptionnelle, et, dans ce cas, la série des préparations permet de voir que les coupes examinées

passent en dessous de ces éléments, dont les dimensions sont bien inférieures à celles des galeries.

» Les pièces qui ont servi à cette étude étaient prélevées sur des animaux vivants et paraissant absolument sains. D'ailleurs la concordance des observations démontre nettement qu'il s'agit bien là d'un phénomène normal et non pathologique.

» Quant aux éléments cellulaires à gros noyau rond, unique, ils semblent identiques à ceux que l'on rencontre en très grand nombre dans les lacunes lymphatiques du rein et dans l'organe adénoïde juxtarénal. On peut donc leur attribuer la valeur d'une cellule blanche, d'un globule lymphatique.

» Bien que ces cellules blanches paraissent ressortir au type lymphocyte, on peut supposer qu'il s'agit ici d'un phénomène de phagocytose. Du reste, pareille destruction de tissus au moyen de galeries n'est pas un fait nouveau. En pathologie humaine, on voit parfois une infiltration leucocytaire et le creusement de galeries disloquer des boyaux d'épithélioma.

» Dans un travail récent, MM. Regaud et Policard (*Comptes rendus du Congrès de l'Association des Anatomistes,* Montpellier, 1902) signalent aussi la présence de quelques leucocytes dans l'épithélium du tube urinifère de la Lamproie. La signification de ces éléments leur échappe. Des différences importantes existent entre les éléments cellulaires infiltrés dans les tubes contournés de nos coupes et ceux qu'ont décrits ces auteurs. Ces différences tiennent tant au nombre qu'à la forme. Les éléments décrits par MM. Regaud et Policard sont en faible quantité; leur noyau contourné, leur volume, les rangent parmi les polynucléaires. Ceux qui infiltrent les tubes urinifères du Barbeau, beaucoup plus nombreux, sont de petits mononucléaires. Mais on ne peut se prononcer à ce sujet, les caractères des divers leucocytes des Poissons n'ayant pas été fixés d'une manière complète dans toute la série. Aussi poursuivons-nous actuellement ces études, qui nous permettront peut-être de résoudre la question. »

BIOMÉTRIQUE. — *Sur un criterium d'irréductibilité dans les ensembles statistiques*. Note de MM. **Charles Henry** et **Louis Bastien**, présentée par M. Alfred Giard.

« En cherchant à représenter les statistiques des écarts d'un groupe de grandeurs par rapport à leur moyenne par les courbes dites *binomiales,* les biologistes ont été conduits parfois à des courbes qui présentent deux maxima; par exemple, Bateson pour les largeurs frontales de la carapace

du *Carcinus mœnas*, Galton, pour la distribution de la couleur des yeux; dans ces cas, la critique biologique parvient à prouver que chacune de ces courbes doit être décomposée en deux courbes présentant un seul maximum. M. Giard a montré que les deux maxima de la courbe de Bateson sont dus à la confusion de deux catégories : mâles normaux et mâles parasités, se distribuant chacun de part et d'autre d'un maximum. M. Houssay a noté que les deux maxima de la courbe de Galton s'évanouissent si l'on considère, d'une part, la couleur des yeux, d'autre part, le degré de saturation; malheureusement, les valeurs portées en abscisses ne sont ici que des *cotes* et non des nombres, c'est-à-dire non des valeurs équivalentes à la somme de leurs parties, quel que soit le mode de groupement de celles-ci. L'existence d'un seul maximum est un criterium *nécessaire* d'irréductibilité; nous allons chercher à préciser un criterium *suffisant*.

» Si l'on considère, d'une part, des probabilités, d'autre part, des phénomènes purement fortuits, comme les nombres d'arrivées de *pile* ou *face* sur une série de $m$ coups, la probabilité maxima est d'amener autant de fois pile que face, soit $\frac{m}{2}$; portant en $y$ les probabilités et en $x$ les écarts d'avec la moyenne, soient $\frac{m}{2}\pm 1$, $\frac{m}{2}\pm 2$, etc., on obtient des courbes symétriques par rapport à l'axe des ordonnées et asymptotiques par rapport à l'axe des abscisses, dont l'équation est

$$y=\sqrt{\frac{h}{\pi}}\,e^{-hx^2}$$

ou, plus simplement,

$$y=a\times b^{x^2}. \tag{1}$$

» On peut, d'après le théorème de Bernoulli, substituer aux probabilités des nombres d'événements essentiellement semblables entre eux comme les coups au jeu de pile ou face; les phénomènes fortuits sont caractérisés par ceci qu'ils sont produits par un grand nombre de petites causes, du même ordre de grandeur, le plus souvent inconnues, mais connaissables. L'équation (1), dans les conditions voulues et autant que l'identité des équations permet de conclure à l'identité des phénomènes, est donc caractéristique d'un ensemble d'événements semblables se succédant sous l'influence de petites causes du même ordre de grandeur. Comme la découverte d'une diversité des événements ou de causes prédominantes particulières dans un ensemble détermine nécessairement la décomposition de cet ensemble en de nouveaux groupes, on est conduit à trouver dans la vérification de l'équation (1) un criterium suffisant d'irréductibilité.

» On a appliqué cette théorie aux erreurs, en considérant la moyenne arithmétique

comme la valeur la plus probable de la mesure cherchée; on a vérifié l'équation (1) pour les erreurs d'observations d'ascensions droites de Bradley, des écarts de balles sur une cible (Didion), etc. Cependant des observations de M. Hermann Laurent paraissent contredire le criterium que nous venons de préciser. Il choisit deux points très éloignés, mesure l'angle sous lequel il les voit d'une même station, porte en abscisses les angles mesurés et en ordonnées les nombres de fois que ces angles ont été trouvés, prend pour chiffre exact non la moyenne des observations, mais l'abscisse correspondant à l'ordonnée maxima 16°21′25″ qui ne s'écarte pas beaucoup de la moyenne (16°20′23″). Nous trouvons pour équation de cette courbe

$$y = 380 \times 0,6768^{z^{1,4}} \qquad [z = \pm(x - 16°21'25'')].$$

» L'exposant diffère sensiblement de 2. On ne saurait supposer ici, étant donné l'expérimentateur, l'influence de causes prédominantes particulières (erreurs systématiques); reste donc la confusion de deux catégories d'événements dissemblables. De fait, si l'on observe que la détermination d'un angle exige deux lectures, celle des deux directions entre lesquelles est compris cet angle, on trouve deux catégories d'erreurs $p$ et $q$ pour chacune de ces déterminations et l'erreur résultante sera $p-q$, $p$ et $q$ étant pris chacun avec leur signe. En appliquant à chaque catégorie l'équation $y=\lambda^{x^2}$ et supposant $\lambda$ le même pour simplifier, on dresse le Tableau du nombre de fois que chaque erreur se produira par combinaison des erreurs de chaque lecture; et l'on trouve, en posant $\lambda = 0,69$, en négligeant les puissances supérieures de $\lambda$ et en multipliant les résultats par 170,7 pour les rendre comparables à ceux de M. Laurent :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Nombre de cas amenant l'erreur | 0 : | $1 + 2\lambda^2 + 2\lambda^8 + \ldots$ | 2,05 | soit | 350 |
| » | ± 1 : | $4\lambda + 4\lambda^5 + 4\lambda^{13} + \ldots$ | 3,41 | | 582 |
| » | ± 2 : | $2\lambda^2 + 4\lambda^4 + 4\lambda^{10} + \ldots$ | 1,96 | | 334,6 |
| » | ± 3 : | $4\lambda^5 + 4\lambda^9 + 4\lambda^{17} + \ldots$ | 0,78 | | 133,1 |
| » | ± 4 : | $2\lambda^8 + 4\lambda^{10} + 4\lambda^{16} + \ldots$ | 0,21 | | 35,8 |
| » | ± 5 : | $4\lambda^{13} + 4\lambda^{17} + \ldots$ | 0,03 | | 5,1 |

» On a donc finalement pour les erreurs d'un même signe +1, +2, +3, +4, +5 respectivement les nombres 291, 167, 67, 18, 3; or ce sont là les points d'une courbe remarquablement concordante avec les observations de M. Laurent, lesquelles viennent ainsi apporter à l'exactitude de notre criterium une confirmation inattendue.

» Nous avons vérifié l'équation (1) pour diverses statistiques données par Quetelet : répartition des nombres d'écarts de la température normale suivant la grandeur des écarts, des nombres de volontaires américains suivant les écarts de la taille, des soldats du Potomac suivant les circonférences de poitrine, etc. Cette équation n'est pas vérifiée chaque fois que les phénomènes sont soumis à l'influence d'un petit nombre de causes prédominantes; le cas est fréquent en Biologie, comme on pouvait le prévoir.

» Quand un ensemble statistique s'appliquant à des valeurs intellectuelles est irréductible au sens que nous avons défini et qu'il n'est pas sou-

mis à l'équation (1), on doit conclure que les valeurs portées en abscisses ne mesurent pas les phénomènes considérés; ce sont des *cotes;* on peut déduire de l'équation (1) les mesures vraies de ces phénomènes qui représentant au fond, suivant une remarque de M. Ernest Solvay, des économies d'efforts, sont représentables par de véritables nombres. »

PHYSIOLOGIE. — *Expression nouvelle de la loi d'excitation électrique.* Note de M. et Mme L. **Lapicque**, présentée par M. Alfred Giard.

« Nous avons indiqué dans une Note précédente [1] comment nos expériences sur quelques invertébrés nous ont fourni des écarts systématiques par rapport à la loi formulée par M. Weiss.

» Nous avons cherché une formule qui exprime nos résultats expérimentaux. Considérant la formule de M. Weiss, non comme fausse, mais comme approchée, nous avons pensé à y ajouter un terme de correction. Cette formule est $vt = a + bt$ (où $v$ représente le voltage pris pour mesure de l'intensité, $t$ le temps, $a$ et $b$ des constantes propres à l'expérience) : si l'on a obtenu $a$ et $b$ pour certaines valeurs de $t$, le produit $vt$ donné par l'expérience pour des temps plus courts présente toujours une différence en moins. La formule $vt = \alpha + \beta t - \gamma v$ exprime d'une façon satisfaisante nos résultats.

» *Exemple.* — Manteau d'Aplysie, 18 avril.

» Les temps (durée de passage du courant) sont exprimés en $\frac{1}{100}$ de seconde, les voltages en volts, la troisième colonne donne les valeurs de $v$ calculées par la formule $vt = \alpha + \beta t - \gamma v$; les constantes tirées des chiffres correspondants aux temps 7,8; 2,4; 0,6 sont $\alpha = 9,22$; $\beta = 1,088$; $\gamma = 0,634$. Dans la dernière colonne nous donnons les voltages calculés suivant $Q = a + bt$ en partant des temps 7,8 et 2,4 ($a = 6,4$, $b = 1,3$).

| Durée du passage du courant. | Voltages. Observés. | Calculés. (1). | Calculés. (2). |
|---|---|---|---|
| 7,8 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 4,8 | 2,5 | 2,65 | 2,60 |
| 3,4 | 3,4 | 3,20 | 3,13 |
| 2,4 | 3,9 | 3,90 | 3,90 |
| 1,2 | 5,6 | 5,73 | 6,50 |
| 0,6 | 8 | 8 | 11,70 |
| 0,4 | 9 | 9,31 | 17,00 |

(1) *Comptes rendus,* 11 mai 1903.

» Quand $t$ croît indéfiniment, la formule indique que $v$ tend vers $\beta$ ; expérimentalement, si après une série d'expériences comme celle relatée ci-dessus fournissant $\beta$ par le calcul, on détermine, pour le même muscle, le voltage correspondant à un courant de durée indéfinie (courant constant), on obtient une valeur légèrement supérieure à $\beta$.

» Quand $t$ tend vers o, $v$, d'après la formule, tend vers une valeur finie $= \frac{\alpha}{\gamma}$ ; la quantité d'électricité tend vers o. Nous ne supposons pas que la formule reste ici applicable jusqu'à la limite, mais nous pensons que, pour des temps relativement très petits, la quantité n'a plus aucune importance par elle-même, et nous remarquons que notre formule rend compte du fait suivant :

» La durée d'un choc d'induction est extrêmement brève par rapport aux temps considérés chez l'Aplysie (centièmes et dixièmes de seconde). Il faudrait donc un voltage extrêmement grand pour satisfaire à la loi $Q = a + bt$. En fait, le manteau de l'Aplysie répond à des chocs d'induction de même ordre que ceux qui sont nécessaires pour le gastro-cnémien de la Grenouille, muscle cent fois plus rapide. D'autre part, il y a des muscles lents (muscles lisses des Vertébrés) qui sont à peu près inexcitables par le choc d'induction. Tout s'explique si l'on admet notre formule avec une valeur de $\gamma$ beaucoup plus grande pour l'aplysie que pour le muscle lisse.

» La formule traduit donc bien les faits d'expérience relatifs à l'excitation électrique des muscles lents.

» Il n'y a aucune difficulté à l'appliquer aux muscles rapides et aux nerfs pour lesquels la loi $Q = a + bt$ paraît suffisante.

» En effet, la courbe $Q = \alpha + \beta t - \gamma v$ (le temps en abscisse et la quantité en ordonnée) a une asymptote inclinée sur l'axe des $x$ et coupant l'axe des $y$ à une certaine hauteur. A partir d'un certain temps, la courbe se confond donc pratiquement avec une droite exprimée par $a + bt$ ($b = \beta$, $a = \alpha - \gamma\beta$). Si le muscle ou le nerf est très rapide, très excitable, et si l'on suppose $\gamma$ très petit, la confusion entre la courbe et son asymptote se poursuivra jusqu'aux temps les plus courts de l'expérience. Tel nous paraît le cas des expériences de M. Weiss.

» Par conséquent, nous admettons que notre formule, qui peut traduire les expériences de M. Weiss aussi bien que la formule $Q = a + bt$ et qui peut seule traduire nos expériences sur les muscles d'Invertébrés, est plus générale et plus exacte.

» Satisfaisante comme expression empirique des faits, cette formule suscite une hypothèse physiologique. Elle amène à considérer l'effet produit comme le résultat de deux excitations différentes sommées, l'une de ces excitations étant en relation avec la quantité d'électricité, l'autre avec l'intensité (ou le voltage sur résistance constante), indépendamment de la durée du passage du courant. Nous supposons que le terme $v$

représente l'effet de la variation brusque d'intensité du courant (¹). Cette conception nous paraît rendre compte d'un fait bien connu en physiologie et qui constitue un paradoxe insoluble avec la loi $Q = a + bt$.

» Soit I l'intensité minima nécessaire pour atteindre le seuil de l'excitation en un temps $t$ très long. La quantité d'électricité est donnée par l'expression $Q = \alpha + \beta t - \gamma I$ que nous pouvons écrire $Q + \gamma I = \alpha + \beta t = S$ (seuil de l'excitation).

» Si nous baissons l'intensité à $i$ un peu plus petit que I, nous aurons une quantité d'électricité $q < Q_1$, et alors $q + \gamma i < S$; pas de réponse. Or, on sait qu'en soumettant ce même courant à des interruptions rapides, on provoquera une réponse. Par suite de ces interruptions, on diminue encore la quantité d'électricité à $q' < q$; mais d'autre part, suivant l'hypothèse ci-dessus, à chaque fois que l'intensité aura varié de o à $i$, à chaque interruption, le terme $\gamma i$ interviendra de nouveau; soit $n$ le nombre des interruptions, on aura $n\gamma i$, et l'on conçoit facilement que, malgré la diminution de la quantité, on puisse avoir $q' + n\gamma i \geqq S$, donc une réponse.

» L'étude de l'excitation par les décharges de condensateur nous fournira un autre exemple du rôle du terme $\gamma i$ (ou $\gamma v$) rapporté à la variation brusque d'intensité. »

HISTOLOGIE. — *Sur quelques phénomènes nucléaires de la sécrétion.* Note de M. L. Launoy, présentée par M. Joannes Chatin.

« L'étude des modifications apportées dans la structure du noyau des cellules glandulaires, pendant la phase d'activité de ces cellules, m'a permis de distinguer, dans les variations que présente cet élément, deux ordres de phénomènes : les uns passifs, les autres actifs.

» A. *Les phénomènes passifs.* — Ils concernent les modifications de volume et de situation du noyau de la cellule glandulaire.

» 1° Le noyau augmente de volume, il devient clair, vésiculeux. L'augmentation du volume de la sphère nucléaire, la turgescence du noyau, le *turgor nucléaire* est un phénomène primitif. Il caractérise une augmentation de la pression intra-nucléaire, en relation avec les échanges qui par osmose et diffusion s'établissent avec intensité pendant la sécrétion, surtout au début de celle-ci, entre le caryoplasma et le cytoplasma. Sur des coupes planes, et en se plaçant strictement au point de vue histologique, on

---

(¹) Il s'agit vraisemblablement d'une certaine fonction de l'intensité $f(i)$ dans le genre de la loi de Du Bois-Reymond, et que notre terme à facteur constant ne traduit que grossièrement.

peut se faire une idée de l'importance du turgor nucléaire, par la comparaison des différents diamètres du noyau, en relation avec les diverses modalités cellulaires.

» Ainsi, j'entendrai plus exactement par turgor nucléaire, la différence qui existe entre le diamètre d'un noyau d'une cellule au repos et le diamètre du noyau de la même cellule en activité.

» Par exemple : Le noyau de la cellule à venin de la *Vipera aspis*, qui est régulièrement sphérique, présente les diamètres suivants [1] :

| | Diamètre. |
|---|---|
| Noyau d'une cellule au repos, après un jeûne prolongé | $5^{\mu}$ à $6^{\mu}$ |
| » après trois décharges consécutives de venin | $7^{\mu}$ |
| » 30 minutes après injection intra-péritonéale de $0^{cg},04$ de muscarine | $6^{\mu}$ à $7^{\mu}$ |
| Noyau d'une cellule 15 minutes après injection intra-péritonéale de $0^{cg},02$ de chlorhydrate de pilocarpine | $6^{\mu}$ à $7^{\mu},5$ |
| Noyau d'une cellule, 30 minutes après injection intra-péritonéale de $0^{cg},04$ de chlorhydrate de pilocarpine | $7^{\mu}$ à $8^{\mu}$ |

» Dans ces exemples, les différences de diamètre sont comprises entre $1^{\mu}$ et $3^{\mu}$. Ces différences sont en faveur du noyau des cellules en activité, le turgor nucléaire est donc ici positif.

» Dans les cellules qui sont à la fin de la période de charge ou bien dans les cellules qui ont subi une excitation prolongée, le noyau est souvent au contraire diminué de diamètre. Par exemple : le diamètre des noyaux de la cellule à venin d'une vipère chez laquelle on avait provoqué un grand nombre de décharges de venin était compris entre $4^{\mu}$ et $5^{\mu}$. Il est évident qu'ici le turgor nucléaire non seulement n'existe plus, mais le diamètre du noyau étant inférieur au diamètre du noyau normal, on peut dire que le turgor est négatif. Je ne fais que signaler cette particularité, n'ayant pas attaché mon attention aux phénomènes post-sécrétoires.

» Si au lieu de noyaux sphériques, on se trouve en présence de noyaux elliptiques, comme il arrive souvent, le turgor nucléaire sera rendu visible, sur des coupes planes, par la différence entre la longueur des axes des noyaux de deux cellules en modalités différentes. Ainsi, dans la cellule à enzyme peptique du Triton, on trouve un grand nombre de noyaux elliptiques, dont les axes ont des longueurs moyennes de $17^{\mu}$ pour le grand axe, $10^{\mu}$ pour le petit axe. Ce qui s'exprimera sous la forme de $17^{\mu} \times 10^{\mu}$.

» Chez un animal sacrifié 48 heures après une alimentation abondante, la moyenne d'un même nombre de mensurations que précédemment donne :

$$21^{\mu} \quad \text{et} \quad 13^{\mu} \qquad \text{soit : } 21^{\mu} \times 13^{\mu}.$$

» Le turgor nucléaire sera donc ici :

$$4^{\mu} \times 3^{\mu}.$$

---

(1) Les animaux qui ont servi à ces expériences avaient été laissés à jeun pendant plusieurs semaines.

» 2° Le second phénomène passif consiste dans l'exhaussion du noyau, c'est-à-dire dans son éloignement de la vitrée. Ce phénomène est évidemment en relation avec les courants de diffusion qui existent dans la cellule et avec ceux qui s'établissent entre la cellule et les capillaires. On entendra par *antéro-pulsion* la différence qui existe entre les distances de la basale au noyau, considérées dans une cellule au repos et dans une cellule en activité.

» *Exemple.* — Dans une cellule à venin de la *Vipera aspis,* le noyau est éloigné de la basale d'une distance égale à 1 ou 2 μ; dans une cellule en activité, cette distance devient 4, 7 et même 15 μ.

» L'antéropulsion égale donc : 2, 5 ou 13 μ.

» B. *Les phénomènes actifs.* — Ils comprennent les modifications profondes de structure, qui sont en corrélation avec la participation directe du noyau à l'acte sécréteur. Ils intéressent la chromatine et le nucléole.

» Tout d'abord on observera fréquemment la rupture du réseau de linine. Dans le noyau d'une cellule glandulaire en activité, on pourra toujours différencier deux chromatines d'espèces différentes. α. La chromatine proprement dite, que je considère comme la chromatine à l'état quiescent, et la seule qui se rencontre dans le noyau en repos absolu (animaux à jeun). Cette chromatine se colore en vert dans les doubles colorations nucléaires : fuchsine-vert de méthyle ou safranine-vert de méthyle; elle se colore en vert ou vert bleu après la coloration au triacide d'Ehrlich; elle se colore en bleu foncé après coloration à l'hématéine-fuchsine ou hématéine-safranine. β. La chromatine différenciée qui caractérise les noyaux en activité. Dans toutes les colorations précédentes elle sera colorée par la fuchsine ou la safranine. γ. L'apparition de chromatine différenciée est un acte d'élaboration endonucléaire, en relation directe, semble-t-il, avec les phénomènes de pyrénolyse (et principalement l'émission dans le caryoplasma de vacuoles oxyphiles) présentés par le nucléole [1]. »

## PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Inertie cérébrale relative à la vision des lettres.* Note de MM. André Broca et D. Sulzer, présentée par M. d'Arsonval.

« Dans deux Notes précédentes (novembre 1901 et mai 1903) nous avons indiqué les résultats donnés par la mesure des énergies lumineuses nécessaires pour produire la distinction des traits noirs sur fond blanc, et

---

[1] Les différences de chromaticité que je signale ici sont d'accord avec les observations d'auteurs récents parmi lesquels je signalerai Regaud, dont une Note récente avait orienté mes recherches sur ce point. (Voir Regaud, *Comptes rendus de la Société de Biologie,* janvier 1902.)

nous avons attribué pour cause à ces phénomènes la production de connexions nerveuses systématiques dans la rétine, connexions qui se font régulièrement, en commençant au point de fixation même. Nous allons maintenant étudier de même l'énergie lumineuse nécessaire pour provoquer un acte mémorial complexe, celui de la reconnaissance d'une lettre.

» L'appareil employé est toujours le même : un disque rotatif permet à une image réelle d'une lettre de se former pendant un temps mesurable. Dans les expériences dont nous parlerons d'abord, la surface rétinienne sur laquelle se forme l'image du test objet est maintenue à l'obscurité entre deux éclairs lumineux. Nous donnerons ici les résultats des mesures faites sur l'E et le V, qui sont les types de deux catégories de caractères : l'une, dont fait partie l'E, à dessin complexe; l'autre, comme le V, à dessin plus simple (1).

» Le réseau de courbes relatif à l'E est identique, aux erreurs d'expérience près, à celui qui a été obtenu pour la vision des traits. Il semble donc que l'acte cérébral relatif à la reconnaissance d'une lettre ne peut être dissocié des actes rétiniens nécessaires pour la vision des traits, dont nous avons parlé dans notre dernière Note. L'étude de la vision du V va nous montrer, au contraire, que cela est aisé.

» En effet, quand un E ou un V sont vus sous le même diamètre apparent, l'intervalle entre les branches supérieures du V, dont la perception suffit pour reconnaître la lettre, est trois fois plus grand que l'intervalle entre deux traits consécutifs de l'E. D'ailleurs, on distingue un V à une distance double ou triple d'un E, dans les mesures d'acuité visuelle statique. En se reportant alors aux courbes relatives à la vision des traits, on voit que le temps pendant lequel doit agir la lumière, temps qui est proportionnel à l'énergie lumineuse, nécessaire pour produire la distinction simple des traits, est environ vingt fois plus court que celui qui est employé à reconnaître le V. On peut donc dire, dans ce cas, que l'énergie mesurée est celle qui correspond à l'acte cérébral par lequel s'effectue la reconnaissance de la lettre. Les expériences, en effet, ne comportent pas la pré-

(1) Nous ne pouvons donner ici la famille de courbes que nous avons tracée, et qui représente toutes les circonstances du phénomène; nous publierons, dans un Mémoire plus étendu du *Journal de Physiologie et de Pathologie générale*, les résultats complets; nous donnons aujourd'hui seulement les faits essentiels.

cision du vingtième, qui serait nécessaire pour faire la part des deux phénomènes.

» Le fait que l'E est reconnu aussi rapidement que les traits peut se comprendre dans ces idées. Quand la lumière produit de l'énergie nerveuse dans la rétine, une partie est employée à produire les réflexes rétiniens, pendant qu'une autre est conduite au cerveau. Les actes rétiniens et les actes cérébraux sont donc simultanés, et l'on comprend aisément que, si l'acte rétinien est assez complexe, il peut exiger une quantité d'énergie assez considérable pour que celle qui est employée simultanément dans le cerveau soit assez grande pour permettre la reconnaissance d'une lettre; c'est le cas de l'E. Au contraire, si l'acte rétinien est très simple, il sera terminé longtemps avant l'acte mémoriel, qui est bien analogue dans tous les cas; c'est le cas du V.

» En somme, nous avons pu mesurer l'énergie lumineuse qui est nécessaire pour la reconnaissance d'une lettre. C'est la première fois, croyons-nous, qu'une mesure quantitative atteint un acte purement cérébral. »

VITICULTURE. — *Sur la coloration foncée que prennent les bouillies cupriques additionnées de soufre, lorsqu'elles ne sont pas utilisées immédiatement après leur préparation.* Note de M. **J.-M. Guillon**, présentée par M. Prillieux.

« Dans une précédente Communication ([1]) j'ai indiqué la possibilité de combattre par un même traitement liquide le Mildiou et l'Oïdium de la vigne. Je terminais en faisant remarquer que, dans les bouillies cupriques soufrées, le soufre est simplement mélangé et n'entre pas en combinaison avec le cuivre, à la condition toutefois de pratiquer les pulvérisations immédiatement après la préparation des bouillies.

» Lorsque ces bouillies ne sont pas utilisées immédiatement après la préparation, elles prennent peu à peu, sous l'influence de la température, une coloration foncée pouvant devenir noirâtre. Cette coloration serait, d'après les uns, le signe d'une altération (formation de sulfures insolubles), d'après les autres elle augmenterait l'efficacité de ces bouillies noires (formation de polysulfures alcalins). Des expériences exécutées à la Station

([1]) J.-M. Guillon, *Sur la possibilité de combattre par un même traitement liquide le Mildiou et l'Oïdium de la vigne* (*Comptes rendus*, 28 juillet 1902).

viticole de Cognac m'ont permis de vérifier ce qu'il y a de vrai dans ces deux hypothèses.

» Le soufre et le sulfate de cuivre mis en présence dans de l'eau ont, l'un sur l'autre, une action qu'on peut considérer en pratique comme nulle. Il n'en est pas de même si l'on ajoute à un liquide de cette nature un sel alcalin comme la chaux (bouillie bordelaise) ou du carbonate de soude (bouillie bourguignonne), etc., et qu'on laisse le tout pendant plusieurs jours à la température de l'été.

» Le sel alcalin agit sur le soufre, d'abord, pour former un polysulfure, lequel donne avec le cuivre un polysulfure de cuivre très instable.

» En débarrassant une bouillie devenue noire de toute trace de sulfate de cuivre (lavages à l'eau) et de soufre (lavages au sulfure de carbone), au bout de très peu de temps les mêmes lavages indiquent une nouvelle formation de sulfate de cuivre et de soufre. Donc la bouillie soufrée, même devenue noire, conserve son action contre le Mildiou et l'Oïdium. Mais comme toutes ces bouillies ne noircissent qu'à la condition de n'être pas utilisées immédiatement et que, d'autre part, j'ai démontré avec M. Gouirand [1] que les bouillies sont d'autant plus adhérentes qu'elles sont plus fraîchement préparées, il en résulte que la bouillie noire est moins adhérente que si elle n'avait pas changé de couleur.

» Dans la pratique, le noircissement de la bouillie n'a lieu que dans des proportions très faibles, et il reste toujours beaucoup de soufre et beaucoup de cuivre non transformés.

» En reprenant ma Note précédente complétée par celle-ci, on peut tirer les conclusions suivantes :

» 1° Il résulte de plusieurs expériences pratiques qu'une même bouillie soufrée peut combattre à la fois le Mildiou et l'Oïdium.

» 2° Les bouillies soufrées noircissent lorsqu'elles ne sont pas utilisées immédiatement.

» 3° Si ce changement de coloration ne semble pas d'après des expériences de laboratoire modifier son action contre les maladies, il est l'indice d'une diminution d'adhérence de la bouillie soufrée.

» 4° Les bouillies soufrées, comme toutes les autres, doivent s'employer immédiatement après leur préparation. »

---

(1) J.-M. Guillon et G. Gouirand, *Sur l'adhérence des bouillies cupriques* (*Comptes rendus*, 25 juillet 1898 et 12 septembre 1898).

VITICULTURE. — *Observations sur le clochage employé pour détruire la Pyrale de la vigne.* Note de M. **Joseph Perraud**, présentée par M. Guignard.

« Le clochage ou sulfurisation est un traitement appliqué à la vigne pour détruire les larves de Pyrale réfugiées sous les écorces pendant l'hiver. Il consiste à recouvrir les souches, après la taille, avec des cloches en zinc ou en tôle galvanisée, sous lesquelles on fait brûler du soufre. L'acide sulfureux produit assure la mort des chenilles emprisonnées dans cette atmosphère confinée.

» Ce procédé est suivi dans quelques régions du vignoble méridional, notamment dans les départements de l'Aude et de l'Hérault, depuis une trentaine d'années. Les auteurs qui l'ont décrit indiquent que l'on doit faire brûler de $20^{g}$ à $25^{g}$ de soufre par souche et que cette dernière doit être maintenue sous cloche pendant une durée variable de 8 à 15 minutes ; ils ajoutent que l'opération doit être faite pendant le repos de la végétation. Là se bornent leurs prescriptions. Ces indications sont insuffisantes pour permettre d'appliquer le traitement avec un succès constant. Nous les compléterons par nos observations faites en Beaujolais, où nous expérimentons le clochage depuis deux ans.

» Ce traitement, d'une exécution très simple, comporte un examen approfondi de ses effets. Il y a lieu d'envisager, d'une part, la production du gaz et l'élévation de la température sous la cloche pendant la combustion du soufre, ce que, à notre connaissance, tous les auteurs ont négligé de faire; d'autre part, la double action du gaz sulfureux et de la température sur l'insecte parasite et sur la végétation de la vigne.

» I. On sait que $20^{g}$ de soufre, en brûlant, se combinent avec $20^{g}$ d'oxygène pour former $40^{g}$ d'acide sulfureux. Cette combustion exige un volume d'air de $75^{l}$ environ à la température de 30° C. et de $82^{l}$ environ à la température de 50° C.

» Nous donnons, dans les Tableaux suivants, les températures obtenues (chiffres moyens de 10 opérations) dans des cloches de forme tronconique et de capacités différentes en y faisant brûler $20^{g}$ de soufre. La température extérieure était de 20° C. au moment de l'expérience.

» 1° Avec une cloche de $45^{cm}$ de diamètre moyen et de $50^{cm}$ de hauteur, cubant $82^{l}$ :

» *a.* En brûlant de la mèche soufrée suspendue :

| | Températures obtenues | |
|---|---|---|
| | au sommet de la cloche. | à $10^{cm}$ au-dessus du sol. |
| | °C. | °C. |
| Après 3 minutes | 99 (maximum) | 42 |
| » 6 » | 65 | 41 |
| » 10 » | 45 | 36 |

» *b.* En brûlant du soufre concassé dans un godet :

| | Températures obtenues | |
|---|---|---|
| | au sommet de la cloche. | à $10^{cm}$ au-dessus du sol. |
| | °C. | °C. |
| Après 5 minutes | 52 (maximum) | 39 |
| » 10 » | 43 | 36 |

» 2° Avec une cloche de $55^{cm}$ de diamètre moyen et $60^{cm}$ de hauteur, cubant $142^{l}$ :

» *c.* En brûlant de la mèche soufrée suspendue :

| | | |
|---|---|---|
| Après 2 minutes | 77 | 38 |
| » 3 » | 65 | 36 |
| » 10 » | 42 | 34 |

» *d.* En brûlant du soufre concassé dans un godet :

| | | |
|---|---|---|
| Après 4 minutes | 51 (maximum) | 38 |
| » 10 » | 43 | 34 |

» La mèche, qui brûle plus rapidement que le soufre concassé, donne des températures plus élevées. Dans des conditions identiques, toute cause favorisant la combustion du soufre provoque une élévation de température.

» Ainsi, tous les chiffres précédents ont été relevés dans des cloches dont le rebord était butté avec de la terre, de façon à éviter, autant que possible, des échanges de gaz avec l'extérieur. Si l'on néglige cette mesure et qu'on ménage, sous la cloche, des vides par où l'air peut pénétrer, on obtient, dans le cas *b* et *d* par exemple, une température qui peut atteindre 85° par un temps calme, et 90° quand le vent souffle.

» II. La quantité d'acide sulfureux produite par $20^{g}$ de soufre est suffisante pour asphyxier les larves de Pyrale, en 10 minutes, dans un volume d'air variant de 82 à $125^{l}$.

» Si, pendant une durée de 10 à 15 minutes, ce gaz est sans action sur la vigne en repos complet de végétation, les températures parfois élevées qui accompagnent sa production peuvent lui être nuisibles. Ainsi, une température supérieure à 90° C. peut, en 2 minutes, désorganiser les bourgeons ; des températures comprises entre 90° et 70° produisent les mêmes effets en 3 minutes.

» L'action désorganisante de la chaleur est encore plus marquée quand la température ambiante est au-dessous de 0°, ce qui est fréquent en hiver dans l'est.

» Depuis le moment où commence la circulation de la sève, qui est marqué par les pleurs, jusqu'au débourrement, le traitement devient d'une exécution délicate. En effet, quand les bourgeons sont gorgés de sève, ils peuvent être détruits par l'action combinée de l'acide sulfureux et de la température dès que celle-ci atteint 60° C.

» Immédiatement après leur éclatement, les bourgeons peuvent être désorganisés par l'acide sulfureux seul et aussi par la température à partir de 55° C.

» Les conclusions suivantes résultent de ces observations.

» Pendant le repos complet de la végétation, le clochage, pratiqué dans les conditions indiquées, n'a pas d'action nuisible sur la végétation des plants Gamay, Aligoté et Corbeau, à une température inférieure à 70° C. Depuis le début de la circulation de la sève jusqu'au moment précédant le bourgeonnement, la température, sous la cloche, ne doit jamais atteindre 60° C. Appliqué peu de temps avant le débourrement, alors que les bourgeons sont gonflés, le traitement a pour effet de retarder de quelques jours la poussée de ces derniers. On doit cesser le clochage dès l'ouverture des premiers bourgeons.

» Les dimensions des cloches seront en rapport avec le développement des ceps à traiter; comme la température est beaucoup plus élevée dans la partie supérieure que près du sol, on leur donnera la plus grande hauteur possible. Pour obtenir la combustion de 20$^g$ de soufre et une atmosphère asphyxiante, leur capacité variera entre 82$^l$ et 125$^l$ environ. Le soufre devra brûler lentement pour éviter une trop grande élévation de température; pour cela la première précaution sera d'enterrer le bord de la cloche pour empêcher l'échange de gaz. Les mèches soufrées, d'une combustion rapide lorsqu'elles sont suspendues, seront de préférence placées dans des godets, comme le soufre concassé.

» On évitera de clocher quand la température sera au-dessous de zéro et immédiatement après une pluie. »

BOTANIQUE. — *Nouvelles recherches sur l'épiplasme des Ascomycètes*. Note de M. A. GUILLIERMOND, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Dans de précédentes recherches, nous avions attiré l'attention sur l'existence des corpuscules métachromatiques dans l'épiplasme de quelques Ascomycètes. Nous avions montré que ces corpuscules paraissaient être absorbés par les spores et constituaient peut-être des matériaux de réserves. Nous avions déjà observé les mêmes faits dans les asques des levures.

» Dans une Note récente, MM. Conte et Vaney avaient signalé, dans un protozoaire, des granulations qu'ils avaient identifiées aux corpuscules métachromatiques; ils avaient cherché à démontrer que ces corps dérivaient directement de la chromatine du noyau qui, à certains stades, se perforait et paraissait se vider en expulsant son contenu dans le cytoplasme. Ces observations avaient paru jeter un doute sur l'interprétation que nous avions donnée de la structure des levures, où nous avions distingué un noyau bien caractérisé et des corpuscules métachromatiques, productions cytoplasmiques, indépendantes du noyau. Nous avions cependant déjà montré depuis que, dans l'*Ascobolus marginatus,* les corpuscules métachromatiques

naissent dans les cellules mères des organes, aux dépens du cytoplasme et en dehors du noyau. Nous avions observé pourtant qu'ils se formaient très souvent au voisinage du noyau et que ce dernier pouvait avoir une influence dans leur élaboration.

» Aujourd'hui, nous nous proposons, tout en étendant nos observations sur l'épiplasme à d'autres Ascomycètes, d'étudier surtout la naissance des corpuscules métachromatiques dans les cellules mères des asques d'un certain nombre d'espèces qui, par la dimension élevée de leurs cellules, présentent plus de commodité que l'*A. marginatus*.

» Nous avons étudié les espèces suivantes : *Aleuria cerea, Aleuria olivea, Aleuria amplissima, Acetabula vulgaris, Peziza tuberosa, Peziza venosa, Pyronema confluens, Ascophanus aurora, Hypocopra fumicola.* Toutes ces espèces renferment une grande quantité de corpuscules métachromatiques dans leur épiplasme; ces corpuscules paraissent être absorbés par les spores et ces dernières en contiennent toujours lorsqu'elles sont adultes. Seul, l'*Hypocopra fumicola* ne montre pas de corpuscules métachromatiques, mais, par contre, présente une grande richesse de globules d'huile. Les autres espèces peuvent également, en dehors des corpuscules métachromatiques, renfermer des globules d'huile. Toutes possèdent du glycogène.

» L'espèce qui a été la plus favorable à l'étude de la formation des corpuscules métachromatiques est l'*Aleuria cerea* (Sow.). Les cellules mères des asques dérivent chacune d'un filament qui se recourbe en crosse et dont le sommet de la crosse se délimite en une cellule à deux noyaux. Les deux noyaux se fusionnent et la cellule s'allonge pour devenir la cellule mère d'une asque. Le développement de cette espèce est donc analogue à celui décrit par Dangeard dans *Peziza vesiculosa*.

» Les corpuscules métachromatiques apparaissent dès l'origine des cellules mères des asques. Celles-ci, à leur début, sont formées chacune d'une bande médiane étroite de cytoplasme homogène, renfermant le noyau, et partout ailleurs d'un cytoplasme alvéolaire. C'est dans les mailles des alvéoles qu'apparaissent les corpuscules métachromatiques et surtout au voisinage du noyau. Les colorations au bleu polychrome après fixation au picroformol sont très favorables à cette étude; le noyau ne se différencie cependant qu'incomplètement : il apparaît formé d'un nucléoplasme incolore et d'un nucléole coloré en bleu; la membrane et le filament chromatique sont invisibles. Néanmoins, on se rend compte que le noyau ne participe pas directement à la formation des corpuscules métachromatiques qui sont toujours en dehors du noyau et s'en distinguent par leur teinte rouge. D'ailleurs, le noyau, malgré son absence de membrane, montre toujours un contour régulier, bien délimité et sans communication avec le cytoplasme. L'hémalun permet de différencier tous les détails de structure du noyau : une membrane très nette, un filament chromatique assez grêle, rempli de granules fortement colorés, et un nucléole vacuolaire. Le bleu polychrome, la safranine, l'hé-

matoxyline ferrique, après fixation au Flemming, différencient également la membrane nucléaire et la chromatine, mais la coloration des corpuscules métachromatiques est entravée par la fixation. L'hématoxyline ferrique surtout donne de très belles colorations du noyau. Ces divers procédés nous ont permis d'affirmer que le noyau ne subit aucune modification pendant tout le développement des cellules mères des asques et que les corpuscules métachromatiques ne naissent jamais à ses dépens. Ils nous ont permis aussi d'étudier la division du noyau, qui s'effectue par une karyokinèse analogue à celles qu'ont déjà décrites Cjurasin et Harper : la membrane ne se dissout pas dans le début du phénomène; il se forme un fuseau très net qui traverse le noyau et qui est relié à chaque pôle par un centrosome entouré d'un aster difficile à différencier. Le nucléole subsiste pendant toute la durée dn phénomène.

» Il résulte donc de ces observations que, contrairement à ce qu'avaient observé Conte et Vaney dans les Protozoaires, les corpuscules métachromatiques des Champignons naissent toujours aux dépens du cytoplasme, sans que le noyau, qui ne subit pendant tout le développement aucune modification de structure, donne d'indications de sa participation dans leur élaboration. Toutefois, ces corpuscules naissent très souvent dans le voisinage du noyau et il n'est pas impossible que ce dernier joue un rôle indirect dans le chimisme de cette sécrétion. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la nutrition des tissus dans les galles de tiges.* Note de M. C. **Houard**, présentée par M. Gaston Bonnier.

« Dans une précédente Note j'ai montré comment il se forme d'abondants tissus aux environs du parasite, dans les galles de tiges. Ces tissus sont formés de cellules nombreuses, riches en protoplasma et en matériaux nutritifs; elles contiennent de gros noyaux hypertrophiés, et elles servent à la nutrition parasite. Ce qui est particulièrement intéressant, c'est que cette multiplication cellulaire entraîne, comme je vais le décrire, de profondes modifications dans les faisceaux libéro-ligneux de la tige et y provoque l'apparition de dispositions spéciales.

» I. Si le parasite est externe (cécidies produites par des Hémiptères ou des Coccides), les faisceaux les plus rapprochés sont très hypertrophiés; leur région libérienne est voisine de l'animal et bien développée.

» II. Si le parasite est situé dans l'écorce (Phytoptocécidie du Pin), les cellules corticales cloisonnées qui servent à sa nourriture sont alimentées par la région libérienne de l'anneau vasculaire.

» III. Dans toutes les cécidies où le parasite s'établit dans les tissus provenant du fonctionnement exagéré de l'assise génératrice libéro-ligneuse de la tige (cécidies du Tilleul, du Tremble, de la Ronce, etc.), le parasite est en contact avec du bois secondaire non lignifié et avec un abondant liber secondaire à parois minces.

» IV. Si le parasite est situé dans la moelle, plusieurs cas intéressants se présentent :

» 1° Si la tige possède du liber interne, c'est ce tissu qui se développe en abondance, comme dans les lépidoptérocécidies des Épilobes, et permet la nutrition des tissus médullaires cloisonnés.

» 2° Lorsque les assises génératrices des faisceaux fonctionnent peu activement (et c'est le cas pour les cécidies des inflorescences de l'*Hypochœris radicata* L. et de l'*Atriplex Halimus* L.), ce sont les cellules médullaires périphériques (ou *cellules irrigatrices*), situées en face des faisceaux, qui s'allongent radialement et assurent la nutrition des tissus entourant les larves.

» 3° Lorsque les tissus gallaires sont un peu éloignés de l'anneau vasculaire, le cloisonnement actif des rayons médullaires entraîne la dissociation de cet anneau.

» Dans la cécidie de l'*Atriplex Halimus* L. (produite par le *Coleophora Stefanii* Joannis) les faisceaux libéro-ligneux sont isolés les uns des autres; l'assise génératrice interne fonctionne en dehors de chacun d'eux, dans les rayons médullaires cloisonnés qui les bordent, puis s'incurve vers la moelle et les enferme complètement : des faisceaux concentriques à bois interne sont ainsi constitués.

» La dissociation de l'anneau vasculaire est plus irrégulière dans la cécidie du *Sedum Telephium* L. (produite par le *Nanophyes telephii* Bedel) et donne, indépendamment des petits faisceaux isolés qui se comportent comme les précédents, de gros amas libéro-ligneux comprenant plusieurs faisceaux. L'assise génératrice interne fonctionne en dehors des gros amas, dans les rayons médullaires, et s'incurve ensuite vers la moelle; le plus souvent, cette assise ne se ferme pas par suite d'une rapide lignification des tissus médullaires qui en arrête le fonctionnement.

» 4° Enfin, si la cavité larvaire se trouve située à une très grande distance du faisceau vasculaire, l'assise génératrice fonctionne avec activité au milieu du tissu médullaire cloisonné et donne naissance à un mince faisceau libéro-ligneux (*faisceau irrigateur*) chargé d'alimenter le pourtour de la cavité larvaire. La partie libérienne du petit faisceau apparaît d'abord; les vaisseaux lignifiés se développent ensuite et l'ensemble constitue un petit faisceau concentrique à liber central.

» Autour de la cavité larvaire de la galle âgée, la région libérienne des petits faisceaux d'irrigation constitue une première zone riche en matériaux nutritifs (couche nourricière); les parties vasculaires des mêmes faisceaux sont composées de courts vaisseaux lignifiés et ponctués et constituent une seconde zone plus externe, scléreuse (couche protectrice). Tous les intermédiaires existent entre les courts vaisseaux ponctués et les vaisseaux spiralés ou à réticulations serrées des petits faisceaux d'irrigation.

» Cette intéressante disposition existe dans la plupart des galles produites par des

Cynipides, en particulier dans les cécidies caulinaires du *Potentilla reptans* L. et de l'*Hieracium umbellatum* L.

» En somme, on voit d'une manière générale que, dans les galles de tiges, la nutrition des tissus anormaux avoisinant les parasites est assurée par la région libérienne des faisceaux libéro-ligneux ou par celle des petits faisceaux d'irrigation dont l'apparition est provoquée par le parasite. »

GÉOLOGIE. — *Sur la grotte de Font-de-Gaume (Dordogne) et l'âge du creusement des cavernes.* Note de M. E.-A. Martel.

« La question de l'*âge du creusement des cavernes* ne me paraît pas avoir encore été résolue, ni même nettement posée. Dès 1894, j'indiquais (*Les Abîmes*, p. 257) que les recherches de M. Filhol permettaient d'émettre au moins la supposition que certaines poches à phosphorites du Quercy seraient de vrais *avens*, déjà ouverts à la fin de l'éocène. Plus récemment, je n'avais pas osé affirmer (*La Spéléologie*, 1900, p. 77) que les canaux souterrains des cavernes existassent déjà au milieu de l'époque tertiaire; mais j'ai pu démontrer (*Comptes rendus*, 27 janvier 1902) que le creusement des réservoirs souterrains de Vaucluse avait dû commencer à l'époque pliocène, sinon à la fin du miocène; enfin, d'après les récentes découvertes de petits crustacés à forme archaïque (Sphœromiens) bien probablement préquaternaires, effectuées par MM. Viré, Galimard, Fauché, Dr Raymond, etc., dans quelques grottes de France et d'Italie, j'ai cru pouvoir formellement conclure (Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences à Montauban et Congrès des Sociétés savantes, 1902) à l'origine *tertiaire* d'une partie au moins des cavernes.

» Ma visite du 20 mai dernier, à la grotte de Font-de-Gaume des Eyzies (Dordogne) et aux si curieuses gravures peintes (*dont l'authenticité et l'antiquité sont absolument indiscutables*), découvertes par M. Peyrony et étudiées par MM. Capitan et Breuil, a complété ma conviction.

» La grotte de Font-de-Gaume, en effet, n'est pas autre chose qu'une ancienne issue de source, une portion de *rivière souterraine tarie,* avec le débouché en forme de delta à trois branches et les ramifications caractéristiques des anciens aqueducs naturels desséchés. Par suite de quelque disposition topographique spéciale qui l'avait clos assez hermétiquement, cet aqueduc n'a pas été rempli (contrairement à son voisin, la grotte de la Mouthe, si laborieusement explorée par M. Rivière) par les apports extérieurs (d'infiltration ou d'alluvionnement) de la fin du quaternaire ou de l'époque

actuelle, et il se présente à nous *exactement* tel que l'ont fréquenté les dessinateurs dits *magdaléniens*, contemporains du Mammouth et du Renne; seules les concrétions stalagmitiques, relativement modernes, ont rétréci certaines portions de la grotte et recouvert *en partie* les gravures exécutées *avant* la formation du revêtement de calcite.

» Or ces étonnantes gravures couvrent plusieurs parois *depuis le haut jusqu'au bas,* du plafond au plancher de la grotte, c'est-à-dire que, lorsque l'*Elephas Primigenius* vivait encore autour des Eyzies, la grotte de Font-de-Gaume, dès alors creusée à son état actuel, était déjà une caverne *morte, fossile* pour ainsi dire, datant d'une époque bien antérieure. Car, si, depuis l'âge du Mammouth, Font-de-Gaume a échappé à toute modification ultérieure, ainsi qu'en témoigne matériellement (et bien plus sûrement que ne sauraient le faire des gisements ossifères plus ou moins sujets à des remaniements postérieurs) la situation des gravures préhistoriques *que rien n'a pu déplacer,* on est bien forcé d'admettre que l'achèvement complet de son creusement dès l'époque du Mammouth implique une antiquité, qui excède certainement les débuts du pleistocène et la période de l'*Elephas antiquus;* pour avoir été ainsi *terminée, fixée* dès le milieu du quaternaire, il faut, de toute nécessité, que la caverne de Font-de-Gaume soit l'œuvre du puissant régime hydrologique pliocène, et ait été creusée par quelque *fuite* ou *capture* d'un bras de rivière de cette époque. Il est admis qu'à la fin du pliocène les grandes vallées étaient déjà découpées; or, Font-de-Gaume étant à plus de $20^m$ et $25^m$ au-dessus des lits de la Beune et de la Vézère, il est absolument rationnel que, *comme la plupart des cavernes environnantes,* cette grotte, sous l'attraction des deux rivières, ait, avant le pléistocène, réalisé, pour sa part, le drainage souterrain des plateaux crétacés *très fissurés* de la région.

» Il ne faudrait pas en conclure cependant que, d'une manière générale, les cavités naturelles du sol aient été creusées à l'époque tertiaire; il en est de beaucoup plus récentes; un grand nombre même continuent à s'approfondir de nos jours : ce sont celles, très souvent à plusieurs étages, où un cours d'eau plus ou moins actif (fleuve à Saint-Canzian d'Istrie, ruisselet à Sare, Basses-Pyrénées) s'est de plus en plus étroitement abaissé dans les fissures du calcaire; ces cavernes-là *vivent* encore (Piuka d'Adelsberg; Bournillon, Isère; Bétharram, Basses-Pyrénées; Sorèze, Tarn; Han, Belgique; Ingleborough, Angleterre); d'autres achèvent de *mourir* en s'obstruant (Padirac, Lot; Agtelek, Hongrie; Hermann's-Höhle, Allemagne), et la plupart sont tout à fait *mortes* (Lombrive, Ariège; Saint-Marcel, Ardèche; Dargilan et Nabrigas, Lozère; Miremont, Dordogne; Collepardo, Italie; Arta, Baléares; la majeure partie des Katavothres du Péloponèse et des *abîmes*).

» En résumé, on peut dire que certains gouffres ont dû (d'après les phosphorites) s'entr'ouvrir dès l'éocène; que, vers la fin du miocène, le percement des cavernes a commencé par le soutirage des grands lacs, et que leur développement, accompli surtout par les *captures* des immenses cours d'eau pliocènes, a été complété par les ruissellements du début du pleistocène; ensuite sont survenus, souvent en antagonisme ou en alternance, les accidents de remplissage si bien décrits par M. Boule (*L'Anthro-*

*pologie,* 1892) et les surcreusements ou recreusements *à échelle réduite* des rivières souterraines ayant persisté jusqu'à nos jours.

» Bref le creusement des cavernes, d'ordre avant tout hydrologique, ne saurait être limité à une seule époque déterminée : c'est un phénomène de longue étendue, débutant au tertiaire et qui, avec une considérable déchéance, se continue sous nos yeux. »

ZOOLOGIE APPLIQUÉE. — *Sur une « lampe vivante de sûreté ».* Note de M. **Raphael Dubois.** (Extrait.)

« M. le professeur Moslish, de l'Université de Prague, dans une récente Communication à l'Académie des Sciences de Vienne, a annoncé que l'on pourrait obtenir une « lampe de sûreté » au moyen de photobactéries ou microbes lumineux : il recommande particulièrement ce procédé d'éclairage pour les travaux exécutés dans les poudrières.

» Je ne crois pas inutile de rappeler que cette lampe vivante est la même que celle que j'ai imaginée, en 1899, et qui a servi, en 1900, à éclairer, pendant quelques jours, un des sous-sols du palais de l'Optique, à l'Exposition universelle [1].

» Ainsi qu'il me l'explique dans une lettre, M. Moslish ne connaissait que les ballons à bouillons liquides, que j'avais imaginés, au début de mes essais pratiques, pour servir de veilleuse. Ceux-ci ont des inconvénients multiples. Il n'est donc pas surprenant que M. Moslish ait cherché, comme moi autrefois, à les perfectionner. J'ai, depuis longtemps déjà, remplacé les bouillons liquides par une couche de bouillon gélatineux très nutritif, ensemencé de photobactéries *sélectées* et appliquées sur la paroi intérieure d'une carafe à fond plat portant une tubulure latérale, fermée, ainsi que le goulot, avec du coton filtrant, fixé par de la gaze. Cet appareil peut rester lumineux pendant plusieurs semaines. En réunissant plusieurs de ces sources lumineuses, j'ai pu éclairer une grande salle du Laboratoire maritime de Biologie de Tamaris-sur-Mer ; les personnes présentes pouvaient se reconnaître à distance, et suivre tous les jeux de la physionomie.

» Je pense que le pouvoir éclairant de cette lampe pourra être augmenté, jusqu'à atteindre celui du ver luisant et des pyrophores américains : à ce moment seulement, la « lampe vivante » acquerra une valeur pratique

---

(1) Voir journal *La Nature,* n° 1454, 6 avril 1901, p. 294.

réelle et considérable, en raison des grandes dimensions qu'on peut lui donner et des avantages si grands de la lumière froide. Actuellement, elle ne peut encore servir qu'à des usages très restreints : éclairage des poudrières, et peut-être des mines où l'on redoute le « grisou », ou bien simplement comme veilleuse. »

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

G. D.

---

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

### Ouvrages reçus dans la séance du 2 juin 1903.

*P.-P. Dehérain, Membre de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle* (1830-1902); Notice biographique par M. L. Maquenne. (Extrait des *Procès-verbaux de la Soc. d'Hist. nat. d'Autun,* année 1903.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de M. Henri Dehérain.)

*M. Pierre-Paul Dehérain, Notice nécrologique.* (Extrait des *Annales de Grignon.*) 1 fasc. in-8°. (Hommage de M. Henri Dehérain.)

M. le Dr A. Labat fait hommage à l'Académie de ses principaux travaux sur l'Hydrologie et la Climatologie, réunis sous les titres de : *Eaux minérales, Eaux minérales françaises, Eaux minérales d'Allemagne, Eaux minérales étrangères.* Recueil factice d'extraits de différents périodiques; 5 vol. in-8°. (Présenté par M. Chatin.)

Iron and stel Institute. *Determination of the points of allotropic changes of iron and its alloys by the measurement of the variations in the electric resistance,* by O. Boudouard. Carnegie research scholar, s. d.; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Troost.)

*Weltall-Erd-Relief nach neuester Ansicht,* von M. Dönni. Lucerne, 1903; 1 fasc. in-18.

M. Giuseppe Borredon adresse en hommage les trois Opuscules suivants : *Dell'attrazione planeteria forza centripeta o gravitazione universale. — La lege del sistema planetario o l'armonia del moto dei suoi corpi. — La Luna e la sorgente fisica del freddo.* Naples, 1902-1903; 3 fasc. in-8°.

*Tests of reinforced concrete beams,* by W. Kendrick Hatt. (Extr. de *Proceedings of the American Society for testing materials,* vol. II, 1902.) 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

*Over de snelheid der uitstralingswarmet van het lichaam,* door Prof. Dr M.-C. Schuyten. Anvers, 1902; 1 fasc. in-8°.

*Ueber das Rechts-Cadinen*, von Dr E. DEUSSEN. Leipzig, 1903; 1 fasc. in-8°.

*L'etere formol-monometilbiossibenzina nella tubercolosi*, preparazione di ROSARIO-CARACCIOLO. Messine, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Die Aluminium-Industrie*, von Dr F. WINTELER. Brunswick, Friederich Vieweg, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Principii di suggestione terapeutica*, GUSTAVO MALUTA, 2a ed. rifatta. Padoue, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Exposition internationale de Saint-Louis*, 1904. *Division des différents groupes d'expositions. Département de l'Électricité;* Circulaire n° 1, par W. ELWELL GOLDSBOROUGH. s. l. n. d.; 1 fasc. in-8°.

*Publications of the University of Pennsylvania. Contributions from the « Zoological Laboratory » for the year* 1902*;* eight separata. Boston, Mass., 1902; 1 vol. in-8°.

*Bergens Museum Aarsberetning for* 1902. Bergen, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Atlas astronomico de Bolosa*, publicado para los amantes del estudio del cielo, por LUIS G. LÉON. Mexico, 1903; 2 fasc. in-18.

*Seismometrische Beobachtungen in Potsdam in der Zeit vom* 1. *April bis* 31. *Dezember* 1902, von O. HECKER. Berlin, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Die astronomisch-geodätischen Arbeiten des k. und k. militär-geographischen Institutes in Wien;* Bd. XIX: *Astronomische Arbeiten*. Vienne, 1902; 1 vol. in-4°.

*Annual Report of the Director Kodaikanal and Madras observatories, for the period* 1st *january to* 31st *december* 1902. 1 fasc. in-4°.

*Annuaire météorologique publié par l'Institut météorologique royal des Pays-Bas*, pour 1900 et pour 1902, années LII et LIII. Utrecht, Kemink et fils, 1902; 2 vol. in-4°.

*Sitzungsberichte der matematisch-physikalischen Klasse der k. b. Akademie der Wissenschaften zu München*, 1903; Heft I. Munich, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Twenty-second annual report of the United States geological Survey to the Secretary of the Interior*, 1900-1901; CHARLES-D. WALCOTT, Director; in four parts; part IV: *Hydrography*. Washington, 1902; 1 vol. in-4°.

*U. S. Department of Agriculture. Eighteenth annual report of the Bureau of animal industrie, for the year* 1901. Washington, 1902; 1 vol. in-8°.

*Technology quarterly and proceedings of the Society of Arts, Massachusetts Institute of technology;* vol. XVI, n° 1. Boston, 1903; 1 fasc. in-8°.

*Boletin de la Sociedad astronomica de Mexico*, n° 10, enero de 1903; n° 14, mayo de 1903. Mexico, 5 fasc. in-8.

*Andalucia cientifica, revista de ciencias e industrias*. Director: FRANCISCO RIVERA VALENTIN; ano I, num. 8, abril 1903. Malaga; 1 fasc. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 8 JUIN 1903.

*Notice sur les titres et travaux scientifiques du lieutenant-colonel* MONTEIL. Paris, C. Chaufour, 1903; 1 fasc. in-4°.

*Une page d'histoire militaire coloniale. La colonne du Kong,* par le lieutenant-colonel MONTEIL. Paris, Henri Charles-Lavauzelle, s. d.; 1 fasc. in-8°.

III^e Congrès international de défense contre la grêle, à Lyon. *Emploi des fusées contre la grêle, résultats obtenus,* par le D^r E. VIDAL. Hyères, imp. Arène, 1902; 1 fasc. in-8°.

*Suite du Rapport au Congrès international de défense contre la grêle,* par le D^r E. VIDAL. Hyères, imp. Arène, s. d.; 1 fasc. in-12.

*Actes de la Société linnéenne de Bordeaux;* 6^e série, t. VII. Bordeaux, J. Durand, 1902; 1 vol. in-8°.

---

*Memoria de la Section mexicana de la Comision internacional de limites entre Mexico y los Estados Unidos que restablecio los monumentos de El Paso al Pacifico,* bajo la direccion por parte de Mexico del ingeniero JACOB BLANCO. New-York, 1901; 1 vol. in-4°.

*Karyokinesis and Cytokinesis in the maturation, fertilization and cleavage of Crepidula and other Gasteropoda,* by EDWIN-G. CONKLIN. (Extr. de *The Journal of the Academy of natural Sciences of Philadelphia,* 2^e série, vol. XII, part 1.) Philadelphie, 1902; 1 vol. in-4°.

*Publications of the University of Pennsylvania. Contributions from the zoological Laboratory, for the year* 1902. Boston; 1 vol. in-8°.

*Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences;* vol. XI (centennial Volume), part II. New-Haven, 1901-1902; 1 vol. in-8°.

*The University of Colorado studies;* vol. I, number 1-3. Boulder, Colo., 1902; 3 fasc. in-8°.

*Revista do Centro de Sciencias, Letras e Artes de Campinas;* n° 3, 30 de abril de 1903. Campinas (Brésil); 1 fasc. in-8°.

*Census of India* 1901. Vol. VI : *Bengal;* parts I-III. Calcutta, 1902; 3 vol. in-f°. — Vol. VI : *N.-W. Provinces and Oudh,* parts I, II. Allahabad, 1902; 2 vol. in-f°. — Vol. XXIII : *Kashimir,* parts I, II. Lahore, 1902; 2 vol. in-f°.